

Docket No. 217752US0/



#3
04-15-2

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Atsushi WATAKABE, et al.

GAU: 1745

SERIAL NO: 10/025,763

EXAMINER:

FILED: December 26, 2001

FOR: SOLID POLYMER ELECTROLYTE MATERIAL, LIQUID COMPOSITION, SOLID POLYMER FUEL CELL
AND FLUOROPOLYMER

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-395511	December 26, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number . Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED
APR 09 2002
TC 1700

WILLIAM E. BEAUMONT
REGISTRATION NUMBER 30,996

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

10/025,763



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月26日

出願番号
Application Number:

特願2000-395511

出願人
Applicant(s):

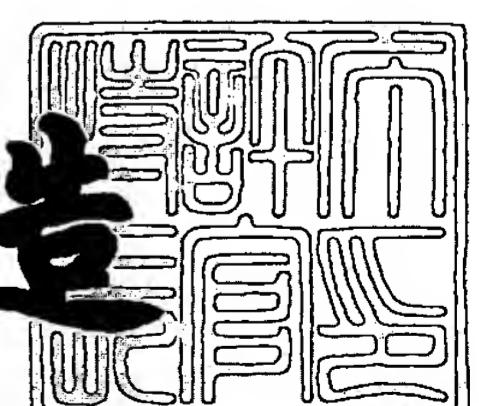
旭硝子株式会社

RECEIVED
APR 09 2002
TC 1700

2001年12月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3110168

【書類名】 特許願

【整理番号】 20000706

【提出日】 平成12年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/86
H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 渡壁 淳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 江里口 武

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 田沼 敏弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 国狭 康弘

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

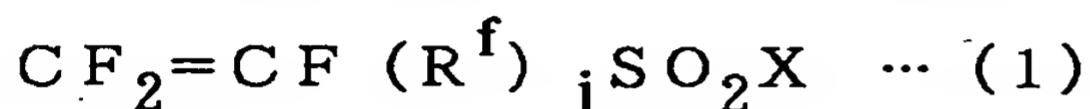
【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子電解質材料、液状組成物、固体高分子型燃料電池及び含フッ素ポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカル重合により主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーを与える含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位と、

下記式(1)で表される含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位と、を含む共重合体からなることを特徴とする固体高分子電解質材料。



[式(1)中、jは0又は1を示し、

Xはフッ素原子、塩素原子又はOM {Mは、水素原子、アルカリ金属原子又はNR¹R²R³R⁴(R¹、R²、R³及びR⁴は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す)で表される基を示す}で表される基を示し

R^fは直鎖又は分岐構造を有する炭素数1～20のポリフルオロアルキレン基であって、エーテル結合性の酸素原子が含まれていてもよい。]

【請求項2】 前記含フッ素モノマーAがパーフルオロモノマーであり、前記含フッ素モノマーBが下記式(2)で表されることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子電解質材料。

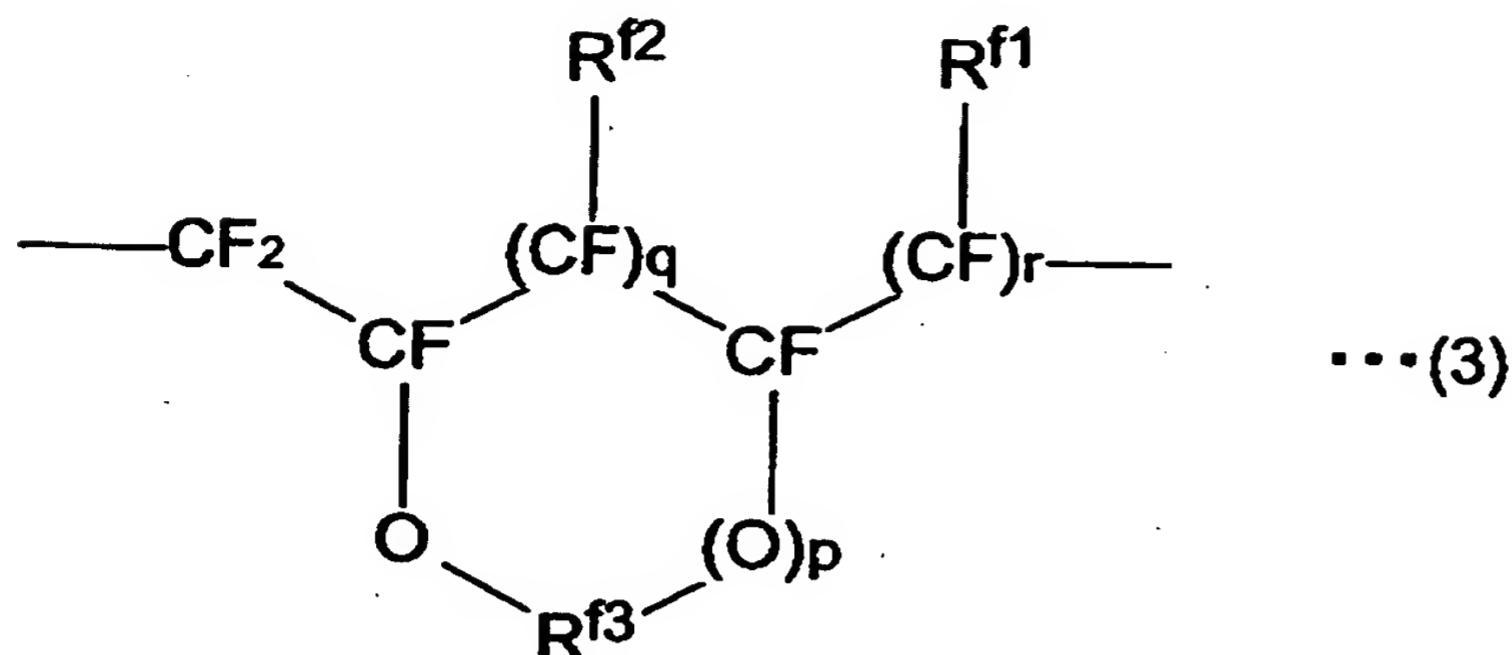
【化1】



[式(2)中、kは0～2の整数、mは1～12の整数、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基をそれぞれ示し、Xは前記式(1)に記載のXと同義である。]

【請求項3】 前記含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位が下記式(3)～(5)の何れかで表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の固体高分子電解質材料。

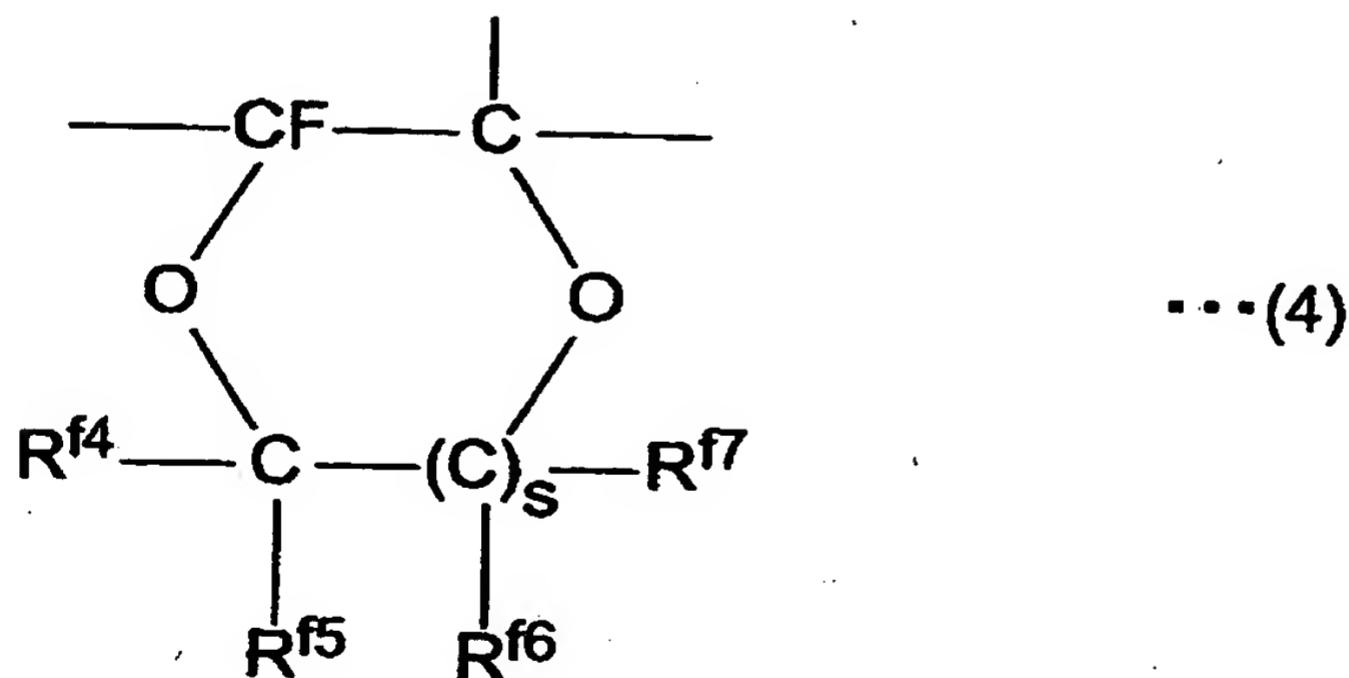
【化2】



[式(3)中、p、q及びrはそれぞれ独立に0又は1を示し、
 R^{f1} 及び R^{f2} は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーフルオロアルコキシ基の何れかを示し、

R^{f3} は炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であって、置換基として炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5のアルコキシ基を含有してもよい。]

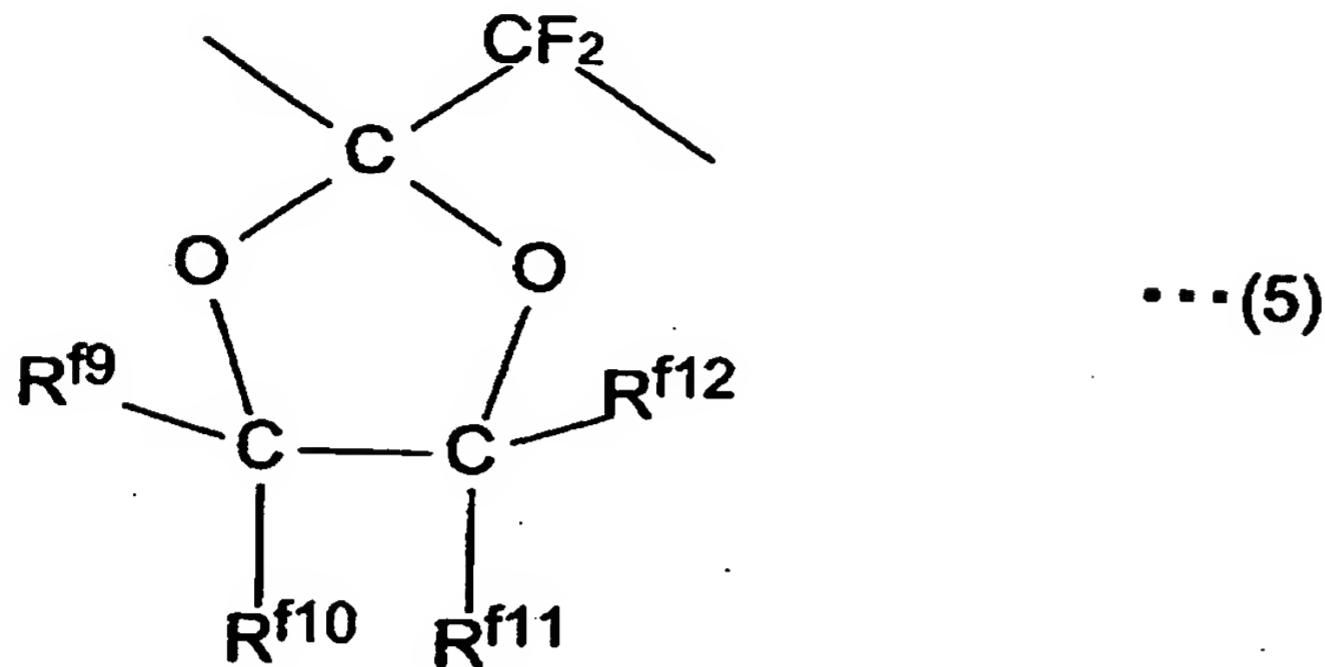
【化3】



[式(4)中、sは0又は1を示し、
 R^{f4} 、 R^{f5} 、 R^{f6} 及び R^{f7} は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基の何れかを示し（ただし、 R^{f4} と R^{f5} とは、s=0のときに連結してスピロ環を形成してもよい）、

R^{f8} はフッ素原子、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーフルオロアルコキシ基を示す。]

【化4】



[式(5)中、 R^{f9} 、 R^{f10} 、 R^{f11} 及び R^{f12} は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基の何れかを示す。]

【請求項4】 前記含フッ素モノマーAが、パーフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(1,3-ジオキソール)、2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソール、パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)からなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記含フッ素モノマーBが、下記式(6)で表されることを特徴とする請求項3の何れかに記載の固体高分子電解質材料。

【化5】



[式(6)中、 k' は0又は1を示し、Xは前記式(1)に記載のXと同義であり、Yは前記式(2)に記載のYと同義である。]

【請求項5】 前記共重合体の軟化温度が100℃以上であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の固体高分子電解質材料。

【請求項6】 イオン交換容量が0.5～2.5ミリ当量/g乾燥樹脂であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の固体高分子電解質材料。

【請求項7】 前記含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位の末端の- SO_2X 基が- SO_3H 基である固体高分子電解質材料であって、かつ固体高分子型燃料電池の構成材料として使用されることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の固体高分子電解質材料。

【請求項8】 請求項1～7の何れかに記載の固体高分子電解質材料であり、かつ、前記含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位の末端の- SO_2X 基が- SO_3M {Mは、水素原子、アルカリ金属原子又は $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ (R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す) で表される基を示す} 基である固体高分子電解質材料が、分子中に水酸基を有する有機溶媒に溶解又は分散されていることを特徴とする液状組成物。

【請求項9】 アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、

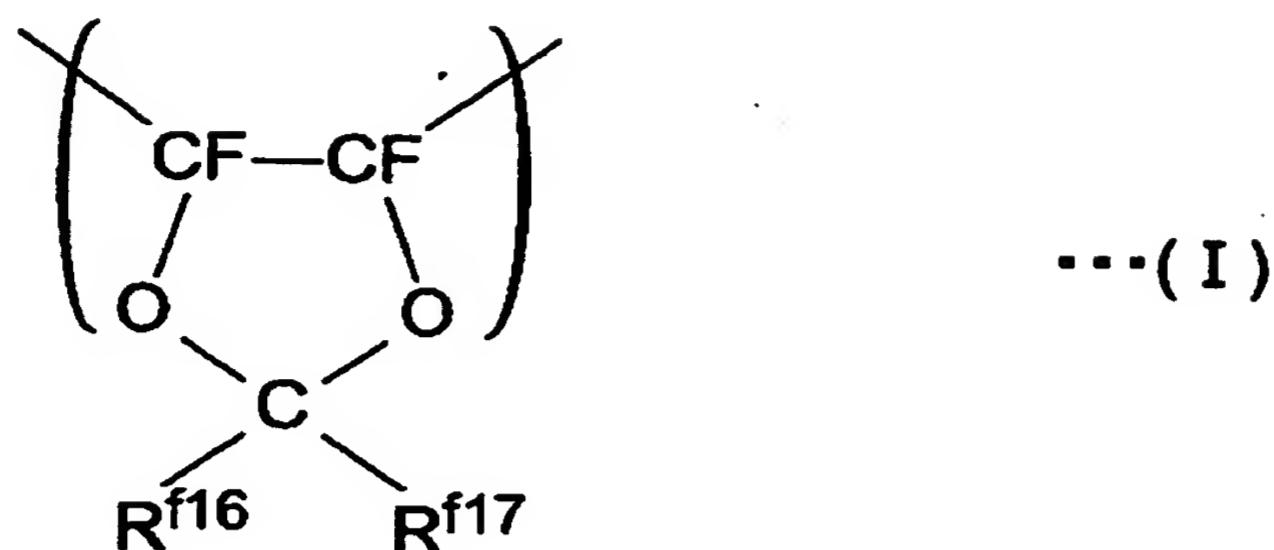
請求項7に記載の固体高分子電解質材料を前記カソードの構成材料として含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項10】 下記式(I)で表される繰り返し単位と、下記式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、

前記含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が25～75モル%であり、かつ、

数平均分子量が5000～5000000であることを特徴とする含フッ素ポリマー。

【化6】



[式(I)及び(II)中、R^{f16}、R^{f17}は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、k'は0又は1を示し、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、Mは、水素原子、アルカリ金属原子又はNR¹R²R³R⁴(R¹、R²、R³及びR⁴は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す)で表される基を示す。]

【請求項11】 パーフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)に基づく繰り返し単位と、下記式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、

前記含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が25~75モル%であり、かつ、

数平均分子量が5000~5000000であることを特徴とする含フッ素ポリマー。

【化7】



[式(II)中、k'は0又は1を示し、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、Mは、水素原子、アルカリ金属原子又はNR¹R²R³R⁴(R¹、R²、R³及びR⁴は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す)で表される基を示す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子電解質材料、液状組成物、固体高分子型燃料電池及びこれらに適用できる含フッ素ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池は、高い電池特性を得られることに加え、小型軽量化が容易であることから、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。現在検討されている固体高分子型燃料電池は、その作動温度領域が低くその排熱を利用しにくいので、水素等のアノード反応ガス利用率及び空気等のカソード反応ガス利用率の高い作動条件下において、高い発電効率、高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【0003】

従来より、固体高分子型燃料電池においては、高分子電解質膜と同種或いは異種のイオン交換樹脂で被覆した金属担持カーボンブラック等の触媒の微粒子を電極触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの3次元化を行なうことにより電池出力の向上が図られている。

【0004】

しかし、先に述べたような電池反応の反応速度が比較的高い作動条件のもとでは、アノードからカソードに向けて高分子電解質膜中を移動するプロトンに伴って移動する水の量と、カソードの電極反応により生成し凝縮する生成水の量が多くなる。そのため、これらの水がカソードから外部に速やかに排出されず、カソードの触媒層内に形成された反応ガス供給用の細孔がこれらの水により閉塞されてしまう現象、いわゆるフラッディングの現象が起こり易かった。このようなフラッディングが起こると、触媒層の反応サイトへのカソード反応ガスの供給が妨げられ、所望の電池出力を安定的に得られなくなる。そこで、電池出力の向上を図るとともに、その出力を安定的に得るために、電極触媒層内のイオン伝導

性を低下させることなくガス拡散性及び撥水性を向上させることが必要となる。

【0005】

これに対し、触媒層内のイオン交換樹脂のイオン交換容量（以下、 A_R という）を小さくし触媒層内のガス拡散性及び撥水性を確保することを意図すると、イオン交換樹脂の含水率が低下することになり、イオン伝導性が低下して電池出力が低下する。更に、この場合にはイオン交換樹脂のガス透過性も低下するため、イオン交換樹脂の疎水基部分を通じて反応サイトに供給されるガスの供給が遅くなる。その結果、濃度過電圧が増大し電池出力が低下する。

【0006】

一方、触媒層に含有されるイオン交換樹脂の A_R を高くして、そのイオン伝導性とガス透過性を向上させることを意図するとイオン交換樹脂の含水率が増大してフラッディングが発生し易くなり、電池出力を安定的に得ることが困難となるという問題があった。

【0007】

そのため、特開平5-36418号公報には、撥水化剤として、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーカルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体等の含フッ素重合体等を、カソード触媒層中に含有させた固体高分子型燃料電池が提案されている。なお、本明細書中において、「A／B共重合体」とは、Aに基づく繰り返し単位とBに基づく繰り返し単位とからなる共重合体を示す。

【0008】

また、特開平7-211324号公報には、PTFEと共にフッ化ピッチをカソード触媒層中に含有させた固体高分子型燃料電池が提案されている。更に、特開平7-192738号公報には、触媒表面をフッ素化被膜によりコーティング処理し、これを用いて固体高分子型燃料電池のカソード触媒層を形成する方法が提案されている。また、特開平5-251086号公報、特開平7-134993号公報には、電極の厚さ方向に対して撥水性に勾配を持たせる方法も提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平5-36418号公報に記載の固体高分子型燃料電池のように触媒層中に撥水化剤を含有させると、撥水化剤の絶縁性によるカソードの電気抵抗の増大や、触媒層の層厚の増大による触媒層のガス拡散性の低下により、起動初期のカソードの分極特性がかえって低くなり、電池出力を向上することができないという問題があった。また、触媒層中の撥水化剤の含有量を低減させて電池出力を高くしようとすると触媒層内の撥水性が低下し、起動から比較的短時間で電極の分極特性が低下し、更にはフラッディングが発生してしまうという問題があった。

【0010】

また、特開平7-211324号公報や特開平7-192738号公報に記載の固体高分子型燃料電池においては、触媒層に含有される触媒の表面をイオン交換樹脂により均一に被覆することは困難であるため、カソード触媒層に含有されている触媒の量に見合う十分な反応サイトを確保できず、高い電池出力を安定的に得ることができないという問題があった。更に、特開平5-251086号公報、特開平7-134993号公報に記載の固体高分子型燃料電池は、その製造工程が煩雑になるという問題があった。

【0011】

そして、上記のようなガス拡散電極の触媒層内の良好なガス拡散性及び撥水性の確保の問題は、ガス拡散電極を水や食塩の電解等の他の電気化学プロセスに応用する際にも、その分極特性を向上させてプロセスの効率を向上させる上で重要なとなっている。

【0012】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、イオン伝導性、撥水性及びガス透過性に優れた含フッ素ポリマー及びそれからなる固体高分子電解質材料、該固体高分子電解質材料を含む液状組成物並びに該固体高分子電解質材料を構成材料として含むことにより高い電池出力を安定的に得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

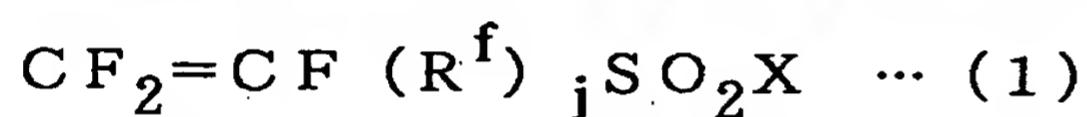
【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するべく銳意研究を重ねた結果、重合体中に脂肪族環構造を有する含フッ素スルホン酸ポリマーは高いイオン伝導性を有しており、これを固体高分子型燃料電池の電極触媒層の固体高分子電解質材料として使用すると、触媒層内のイオン伝導性を十分に確保しつつ燃料電池の出力を向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

【0014】

すなわち、本発明は、ラジカル重合により主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーを与える含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位と、下記式(1)で表される含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位とを含む共重合体からなることを特徴とする固体高分子電解質材料を提供する。



ここで、式(1)中、jは0又は1を示し、Xはフッ素原子、塩素原子又はOMで表される基を示す。そして、OMで表される基のMは、水素原子、アルカリ金属原子又はNR¹R²R³R⁴で表される基を示す。更に、NR¹R²R³R⁴で表される基のR¹、R²、R³及びR⁴は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示すが、好ましくは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。また、R^fは直鎖又は分岐構造を有する炭素数1～20のポリフルオロアルキレン基であって、エーテル結合性の酸素原子が含まれていてもよい。

【0015】

なお、本明細書において、「固体高分子電解質材料」にはその前駆体も含める。例えば、式(1)に示す-SO₂X基のXが前述のOMである場合の-SO₃M基を分子中に有するイオン伝導性の含フッ素ポリマーに加えて、-SO₃M基の前駆体となる-SO₂F基又は-SO₂C₁基を分子中に有する含フッ素ポリマーも固体高分子電解質材料というものとする。本発明の固体高分子電解質材料が-SO₂F基又は-SO₂C₁基を分子中に有する含フッ素ポリマーの場合、これに塩基の水溶液等を用いて加水分解処理をすることにより-SO₃M基を分子中に有する含フッ素イオン伝導性ポリマーに変換させ固体高分子電解質材料として使

用することができるようになる。

【0016】

従って、以下の説明において本発明の固体高分子電解質材料のイオン伝導性を議論する場合には、得られる固体高分子電解質材料が、式(1)に示すXにより $-SO_2F$ 基又は $-SO_2Cl$ 基を分子中に有する含フッ素ポリマーであるときは、これに加水分解処理を施し、 $-SO_3M$ 基を分子中に有する含フッ素イオン伝導性ポリマーとした場合のイオン伝導性を示すものとする。

【0017】

また、本発明において、「主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーを与える含フッ素モノマーA」とは、ラジカル重合により主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーとなるものであり、具体的には分子中に脂肪族環構造を有するモノマーと、分子中に脂肪族環構造を有していないが重合反応の進行とともに脂肪族環構造を形成する環化重合性モノマーとの2種類のタイプがある。更に、「主鎖に脂肪族環構造を有する」とは、繰り返し単位中の脂肪族環構造の炭素原子の少なくとも1つが主鎖に共有されていることをいう。

【0018】

本発明の固体高分子電解質材料は、上記の含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位を有しているためガス透過性が高くなっていると考えられる。また、 $-SO_2X$ 基を有する含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位を有するため、高いイオン伝導性も有する。更に、これらの繰り返し単位中の炭素鎖に結合したフッ素原子は撥水性に寄与している。そのため、本発明の固体高分子電解質材料を固体高分子型燃料電池の電極触媒層の構成材料として使用すれば、触媒層内において、高いイオン伝導性と撥水性を保持しつつガス拡散性が従来よりも向上するので電池出力が向上し、然も、フラッディングの発生が効果的に防止されるので、その高い出力を安定して得ることが可能になる。

【0019】

このように、本発明の固体高分子電解質材料を電極触媒層に用いた固体高分子型燃料電池が高い出力を発現する理由は明確には解明されていないが、固体高分子電解質材料中の含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位に含まれる脂肪族環

構造に起因していると考えられる。すなわち、脂肪族環構造のために固体高分子電解質材料が非晶質となることにより従来の固体高分子電解質材料よりもガス透過性が向上すると考えられる。また、本発明の固体高分子電解質材料を構成材料とする触媒層を備えたガス拡散電極、或いは本発明の固体高分子電解質材料から形成された高分子電解質膜は、固体高分子型燃料電池のみならず食塩電解等の電気化学プロセスにも使用できる。

【0020】

また、本発明は、上述の固体高分子電解質材料であり、かつ、含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位の末端の $-SO_2X$ 基が $-SO_3M$ 基である固体高分子電解質材料が、分子中に水酸基を有する有機溶媒に溶解又は分散されていることを特徴とする液状組成物を提供する。ここで、Mは式(1)に記載のMと同義である。

【0021】

本発明の固体高分子電解質材料のうち、 $-SO_2X$ 基が $-SO_3M$ 基であるものは、分子中に水酸基を有する有機溶媒に溶解又は良好に分散できる。例えば、本発明の固体高分子電解質材料のうち $-SO_3H$ 基を有するものを上記有機溶媒に溶解又は分散させて得られる液状組成物に、触媒の微粒子を分散させた液を使用すると、固体高分子型燃料電池の触媒層を容易に形成でき、ガス透過性に優れる触媒層を提供できる。

【0022】

更に、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、上述の電解質材料のうち含フッ素モノマーBが $-SO_3H$ 基を有する固体高分子電解質材料をカソードの構成材料として含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

【0023】

このように、本発明の固体高分子電解質材料をカソードの触媒層の構成材料として使用する固体高分子型燃料電池が安定した高い電池出力を長期にわたり得ることが可能となるのは、カソードの触媒層内のイオン伝導率と撥水性が十分に確

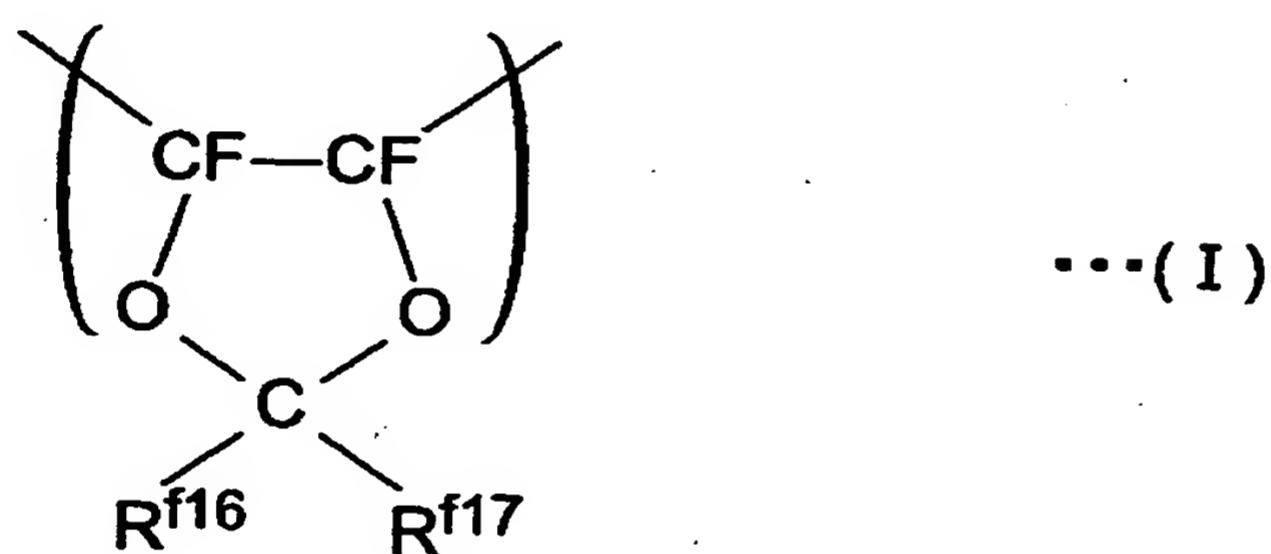
保されつつ酸素ガスの拡散性が向上するので、酸素濃度過電圧が低減するとともにフラッディングの発生が効果的に防止されるためであると考えられる。

【0024】

また、本発明は、下記式(I)で表される繰り返し単位と、下記式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が25～75モル%であり、かつ、数平均分子量が5000～5000000であることを特徴とする含フッ素ポリマーを提供する。

【0025】

【化8】



【0026】

ここで、式(I)及び(II)中、R^{f16}及びR^{f17}は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、k'は0又は1を示し、Yは式(2)に記載のYと同義であり、Mは式(1)に記載のMと同義である。

【0027】

更に、本発明は、パーカルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)に基づく繰り返し単位と、下記式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が25～75モル%であり、かつ、数平均分子量が5000～5000000である。

00000であることを特徴とする含フッ素ポリマーを提供する。

【0028】

【化9】



【0029】

これらの本発明の含フッ素ポリマーは、本発明の固体高分子電解質材料の中でも特にガス透過性が高くなっていると考えられるものであり、特に高いイオン伝導性も有する。更に、これらの繰り返し単位中の炭素鎖に結合したフッ素原子は撥水性に寄与している。そのため、上記の本発明の含フッ素ポリマーは、先に述べた電気化学プロセスに備えられるガス拡散電極又は高分子電解質膜の構成材料として好ましく使用することができる。

【0030】

式(I)で表される繰り返し単位と、式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる含フッ素ポリマーにおいて、含フッ素ポリマー中の含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が25モル%未満であると、プロトン伝導性が小さくなるので好ましくない。一方、上記の含有率が75モル%を超えると、ガス拡散性が小さくなるので好ましくない。そして、上記と同様の観点から、共重合体中の含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率は、30~60モル%であることがより好ましい。

【0031】

更に、この含フッ素ポリマーの数平均分子量が5000未満であると、膨潤度等の物性が経時的に変化するため耐久性が不十分になる。一方、数平均分子量が5000000を超えると、溶液の調製が困難になる。そして、上記と同様の観点から、含フッ素ポリマーの数平均分子量は10000~3000000であることがより好ましい。

【0032】

また、パーフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)に基づく繰り返し単位と

、式（II）で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる含フッ素ポリマーも前述の式（I）で表される繰り返し単位を含む含フッ素ポリマーと同様に本発明の固体高分子電解質材料の中でも特にガス透過性が高くなっていると考えられるものであり、特に高いイオン伝導性、撥水性を有する。そのため、先に述べた電気化学プロセスに備えられるガス拡散電極又は高分子電解質膜の構成材料として好ましく使用することができる。

【0033】

更に、前述の式（I）で表される繰り返し単位を含む含フッ素ポリマーと同様の観点から、この含フッ素ポリマー中の含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率は、30～60モル%であることがより好ましい。更に、この含フッ素ポリマーの数平均分子量も10000～3000000であることがより好ましい。

【0034】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を固体高分子型燃料電池に適用した場合の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0035】

本発明の固体高分子型燃料電池は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置した構成を有している。ガス拡散電極であるカソード及びアノードは、何れもガス拡散層と、これらのガス拡散層上に形成された触媒層とからなる。ガス拡散層の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体（例えば、カーボンクロスやカーボンペーパー）が使用される。

【0036】

カソードの触媒層は、主として先に述べた本発明の固体高分子電解質材料（-SO₃H型）と触媒とが含有されており、電池出力の向上と、その高い電池出力を安定して得ることが可能な触媒層内の良好なイオン伝導性と撥水性の確保とガス拡散性の向上が図られている。

【0037】

カソードの触媒層に含有される本発明の固体高分子電解質材料は、含フッ素モ

ノマーAに基づく繰り返し単位と、含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位とを含む共重合体からなるが、含フッ素モノマーA、含フッ素モノマーBとともにパーフルオロモノマーであることが好ましい。特に、含フッ素モノマーBが下記式(2)で表される化合物であることが好ましく、中でも特に式(6)で表される化合物が好ましい。

【0038】

【化10】



【0039】

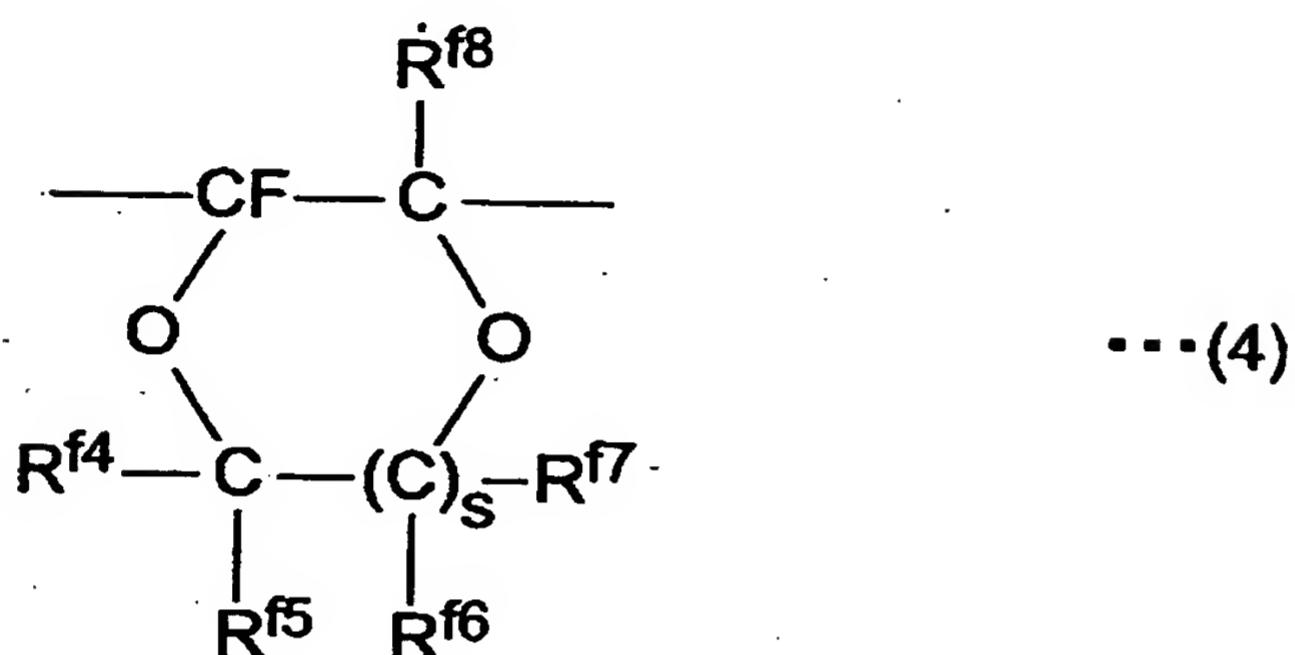
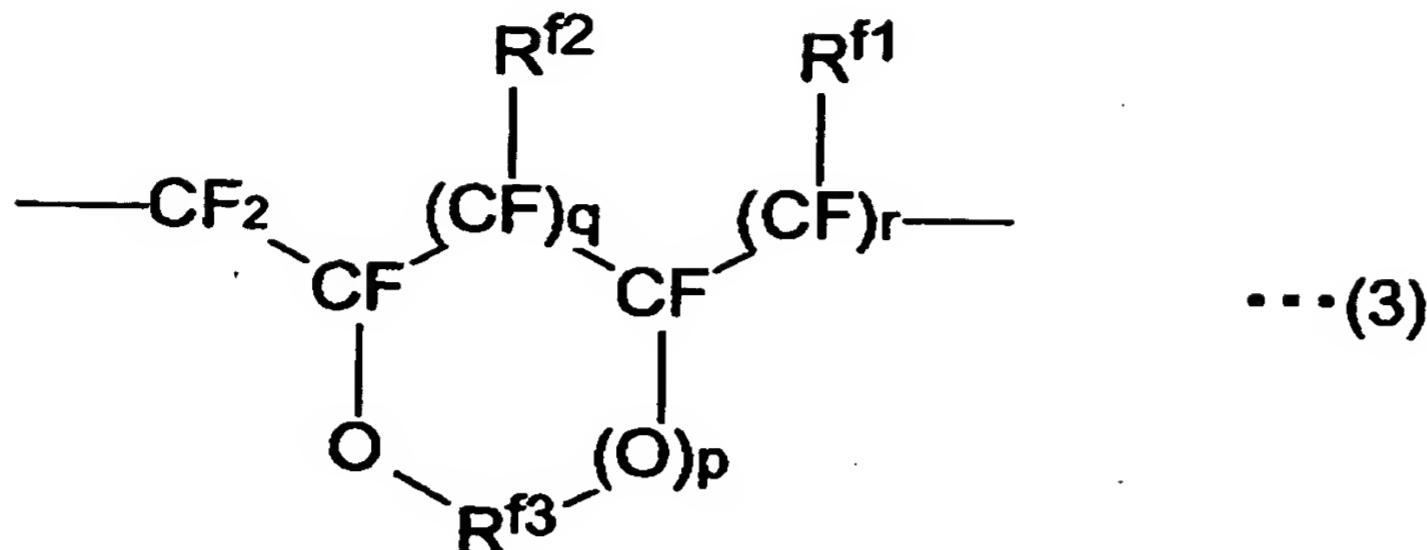
ここで、式(2)及び式(6)中、 k は0～2の整数、 m は1～12の整数、 k' は0又は1を示し、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基をそれぞれ示し、Xは前述の式(1)に記載のXと同義である。このように、含フッ素モノマーAと含フッ素モノマーBとがともにパーフルオロモノマーであると、得られる固体高分子電解質材料の撥水性及び耐久性が向上する。また、含フッ素モノマーBが式(2)で示される化合物であると、得られる固体高分子電解質材料は良好なイオン伝導性を示す。

【0040】

そして、本発明における含フッ素モノマーAとは、先に述べたように具体的には分子中に脂肪族環構造を有するモノマーと、環化重合性モノマーとの2種類のタイプがあるが、含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位が下記式(3)～(5)の何れかで表されることが好ましい。

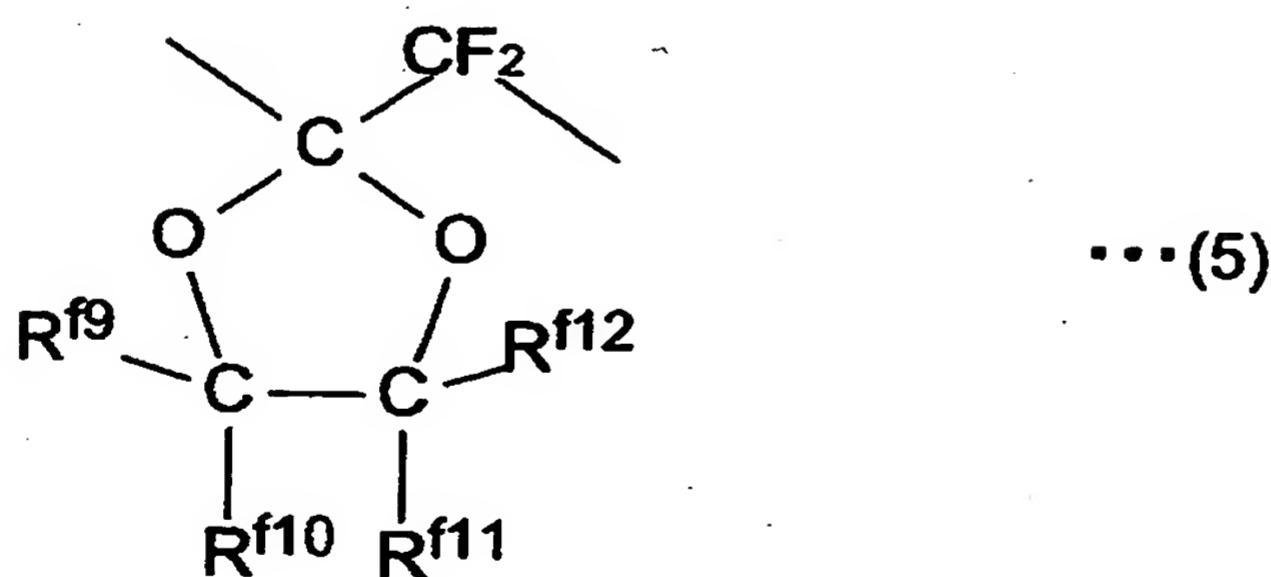
【0041】

【化11】



【0042】

【化12】



【0043】

ここで、式(3)中、p、q及びrはそれぞれ独立に0又は1を示し、R^{f1}及びR^{f2}は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子、炭素数1～5のパーグルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーグルオロアルコキシ基の何れかを示し、R^{f3}は炭素数1～3のパーグルオロアルキレン基であって、置換基として炭素数1～5のパーグルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーグルオロアルコ

キシ基を有していてもよい。

【0044】

また、式(4)中、 s は0又は1を示し、 R^{f4} 、 R^{f5} 、 R^{f6} 及び R^{f7} は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基の何れかを示し、 R^{f8} はフッ素原子、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーフルオロアルコキシ基を示す。ただし、上記の R^{f4} と R^{f5} とは、 $s=0$ のときに連結してスピロ環を形成してもよい。

【0045】

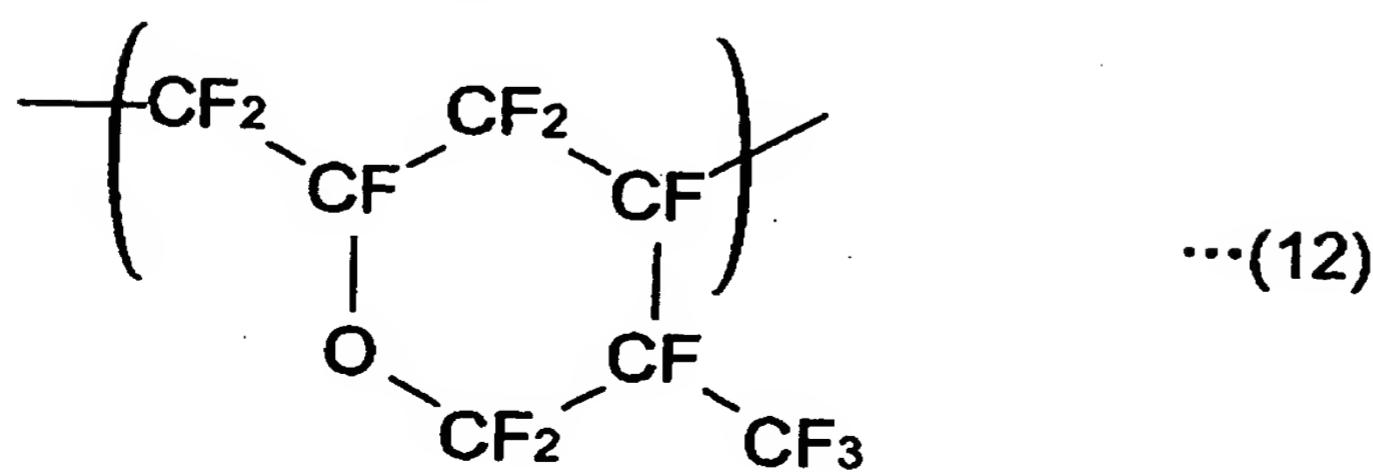
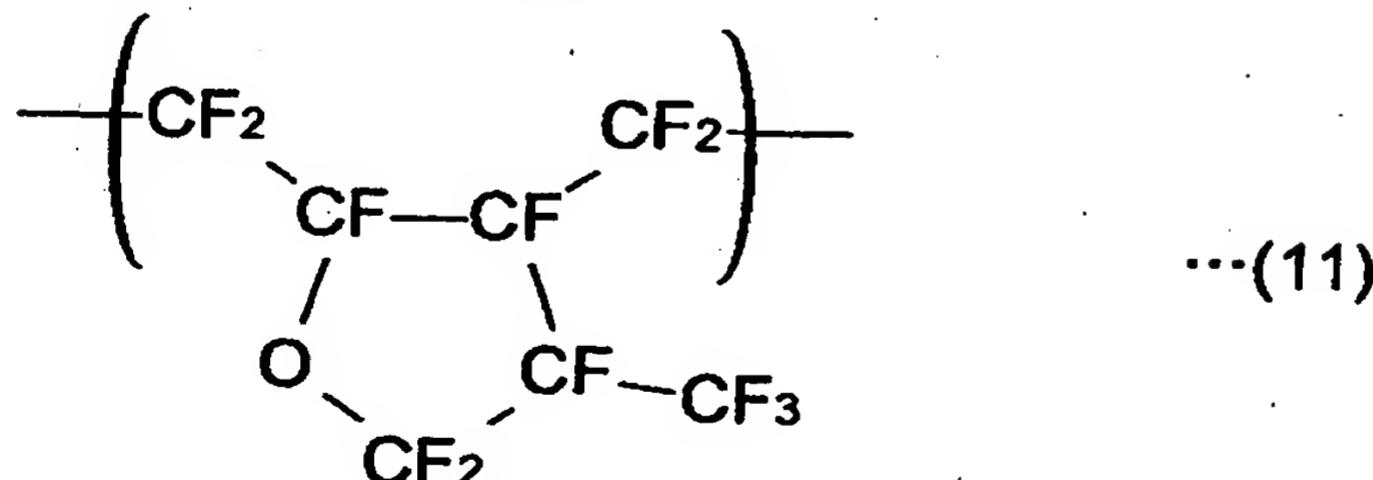
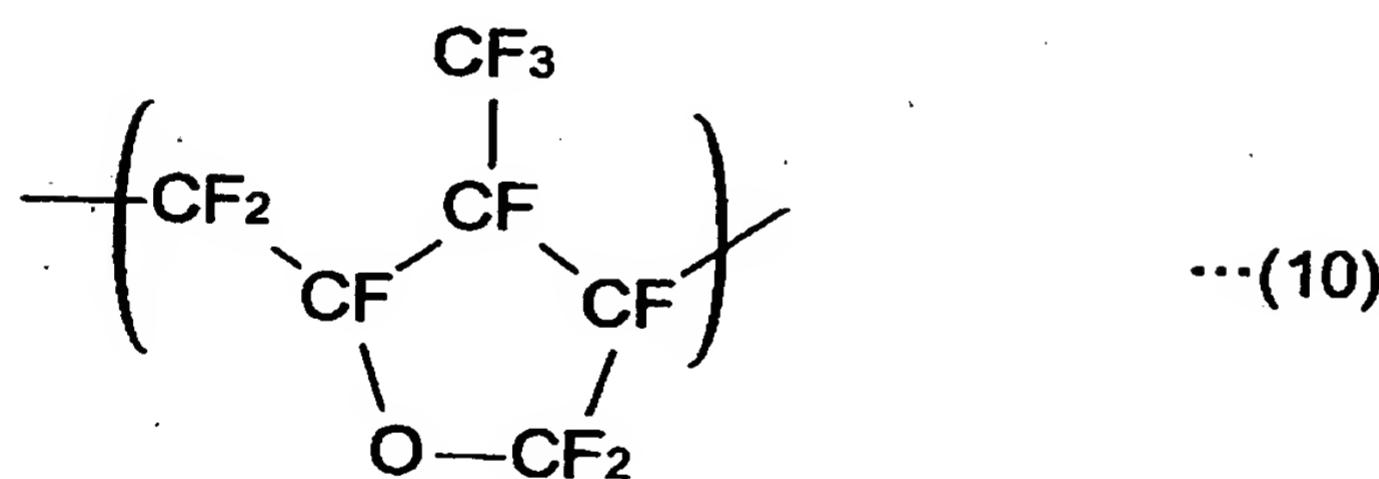
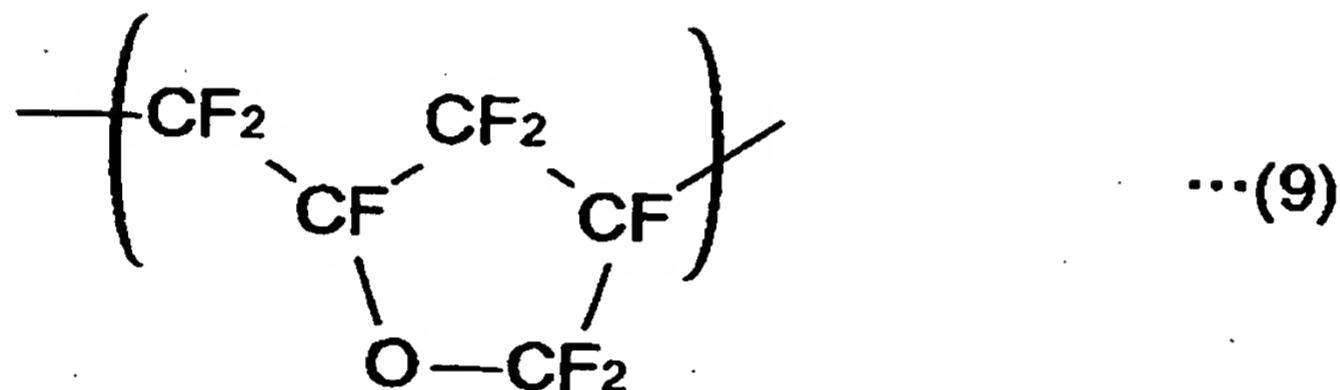
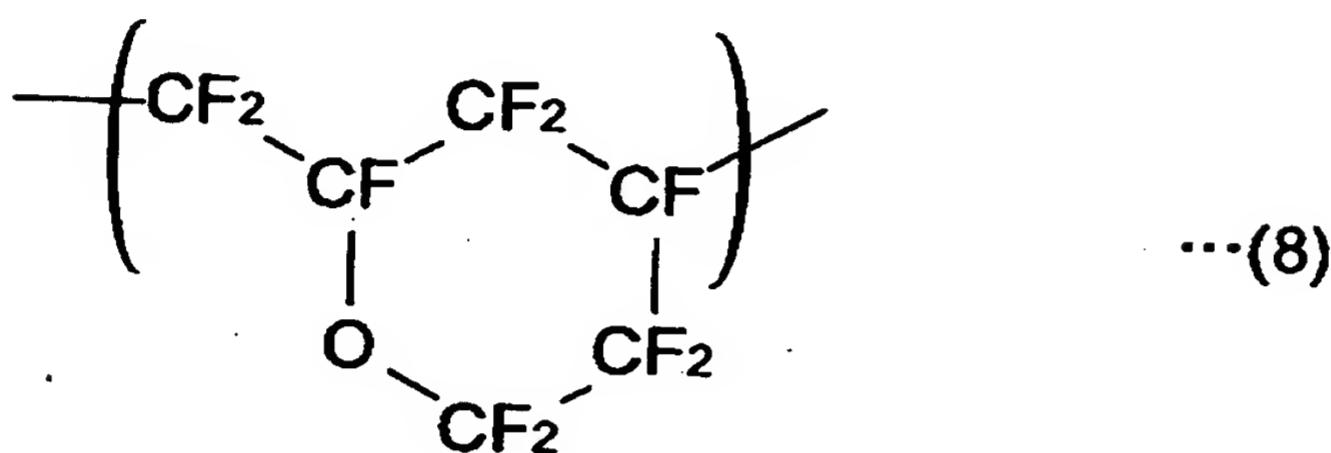
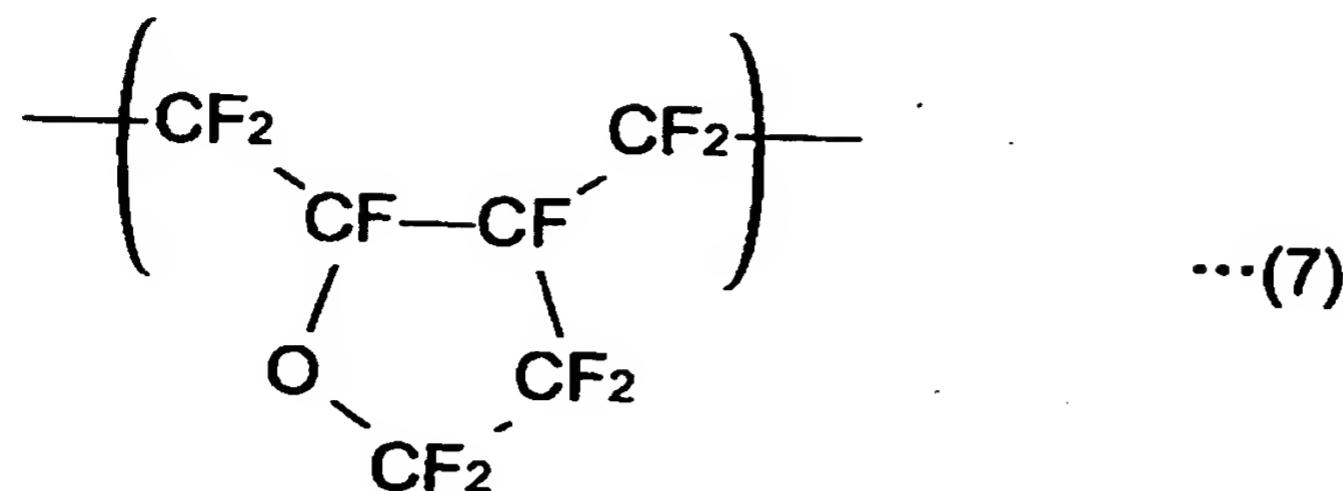
更に、式(5)中、 R^{f9} 、 R^{f10} 、 R^{f11} 及び R^{f12} は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基の何れかを示す。

【0046】

前述の式(3)で示される繰り返し単位の構造は、環化重合性モノマーから形成することができ、 R^{f3} で示されるパーフルオロアルキレン基には、置換基として炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーフルオロアルコキシ基が結合していてもよい。また、環化重合した場合、式(3)において、 $q=0$ のとき $r=1$ であり、 $q=1$ のとき $r=0$ である。当該繰り返し単位としては、具体的には、例えば、下記式(7)～(22)に示すものが挙げられる。

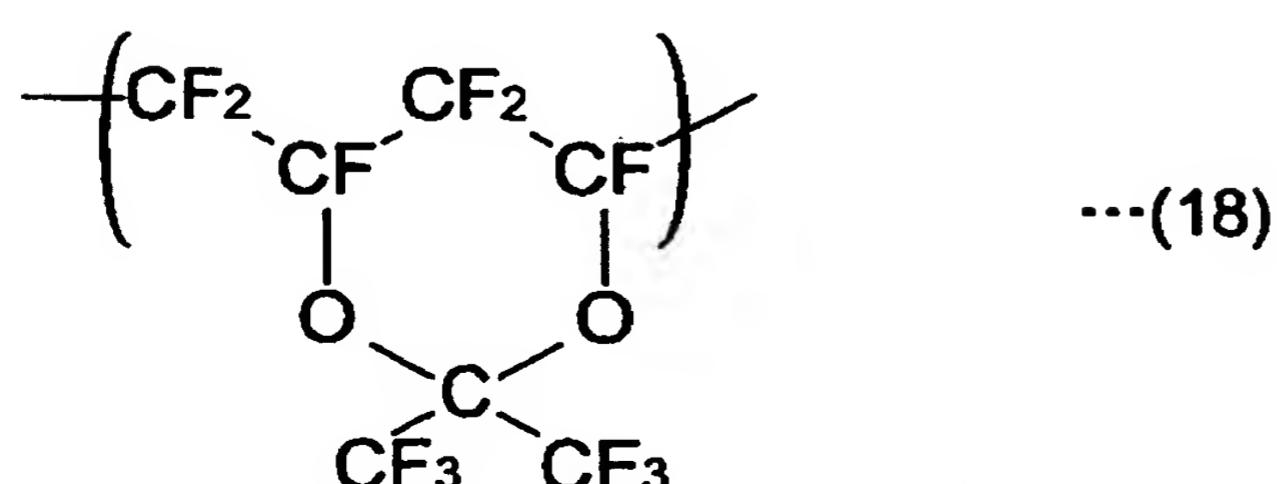
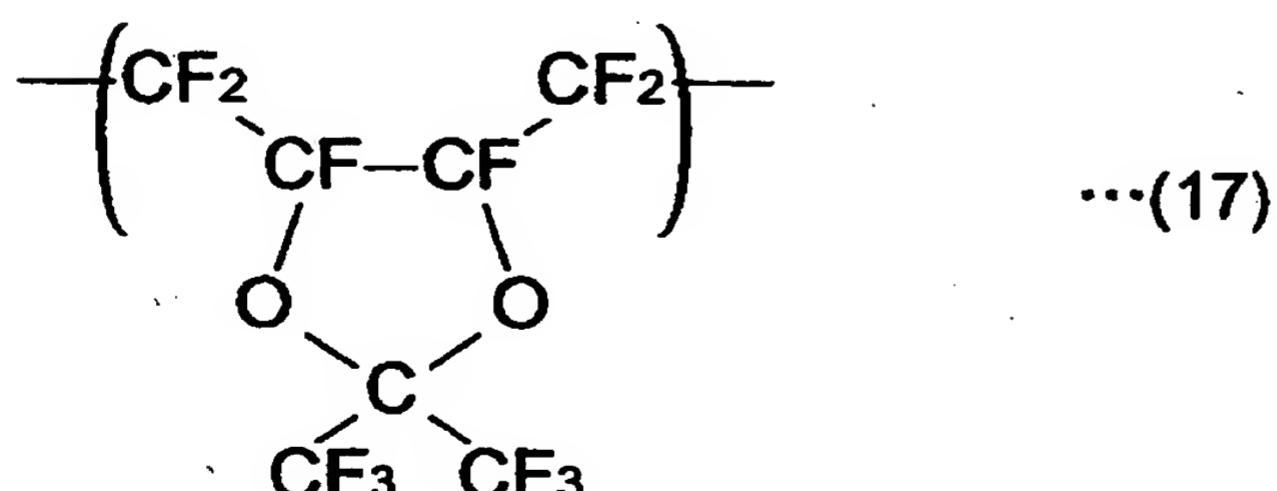
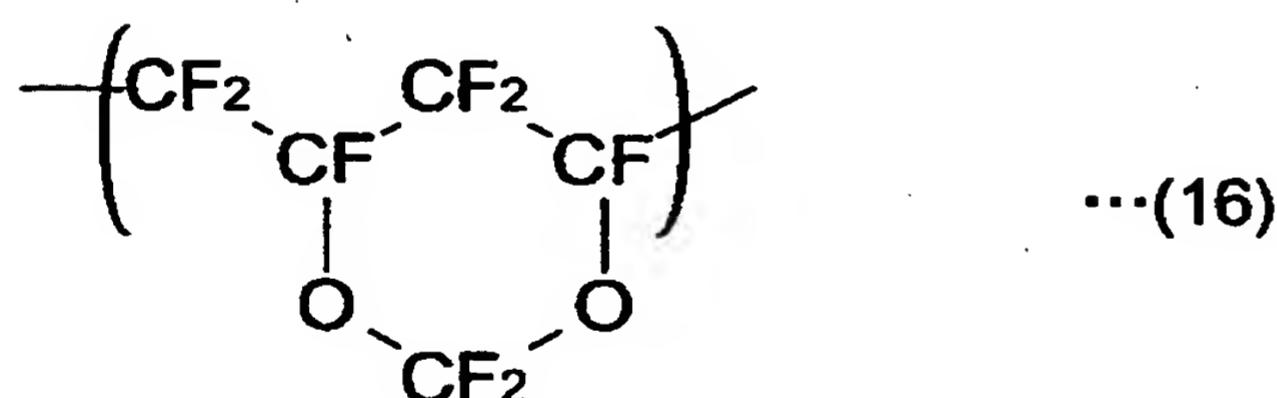
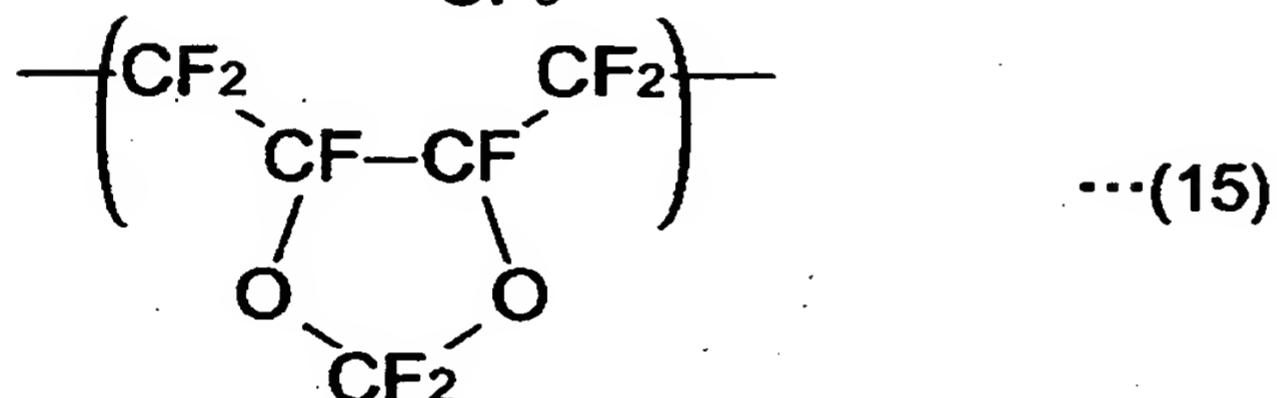
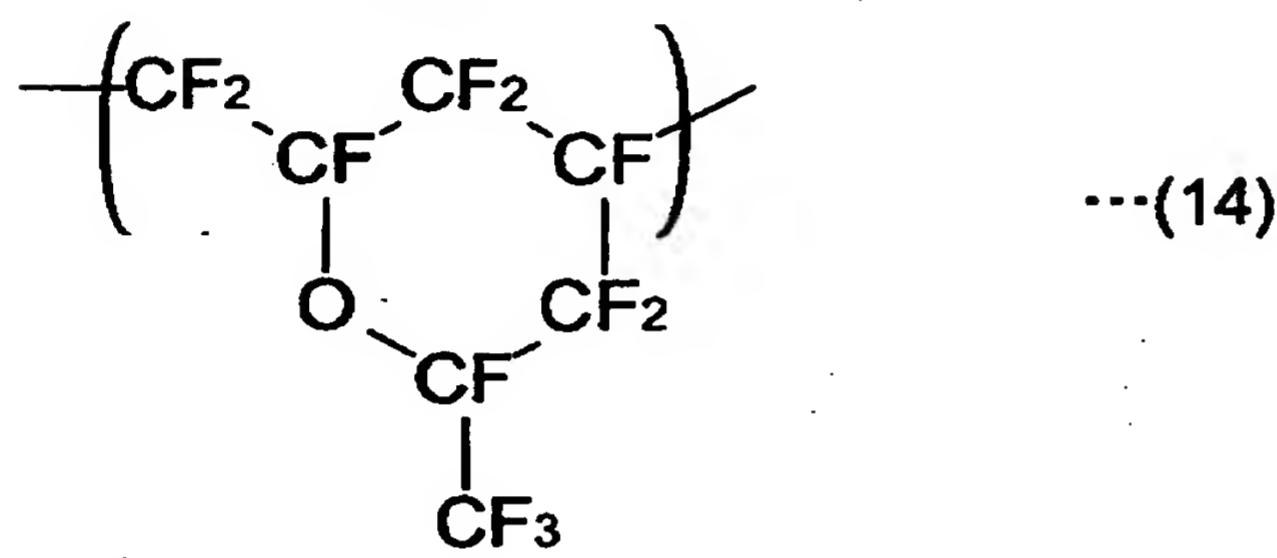
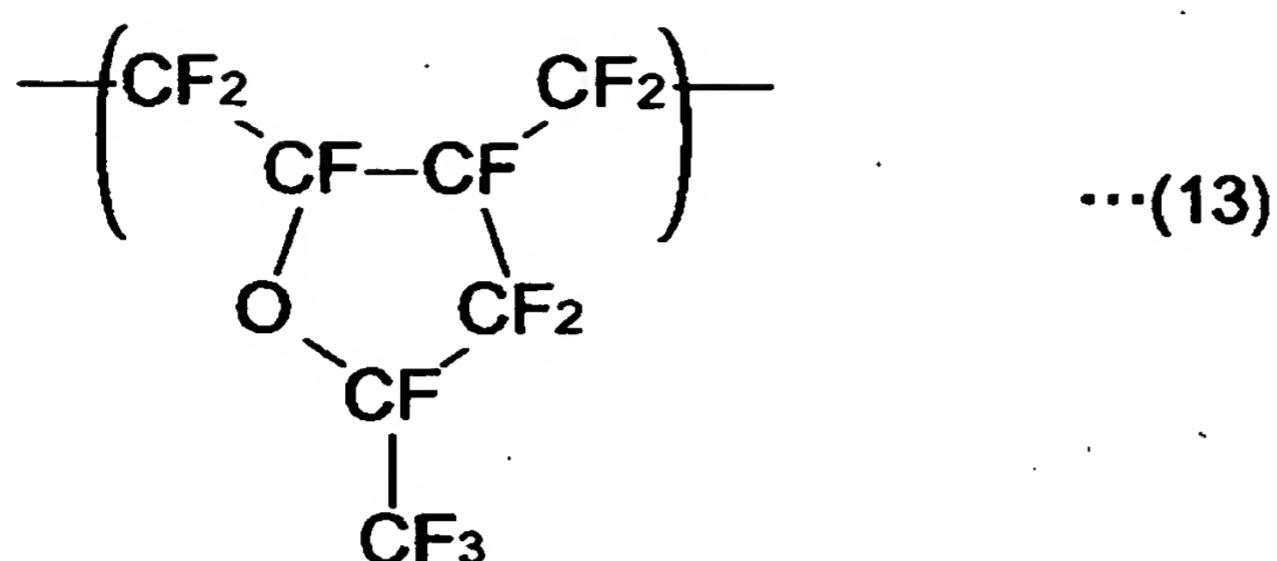
【0047】

【化13】



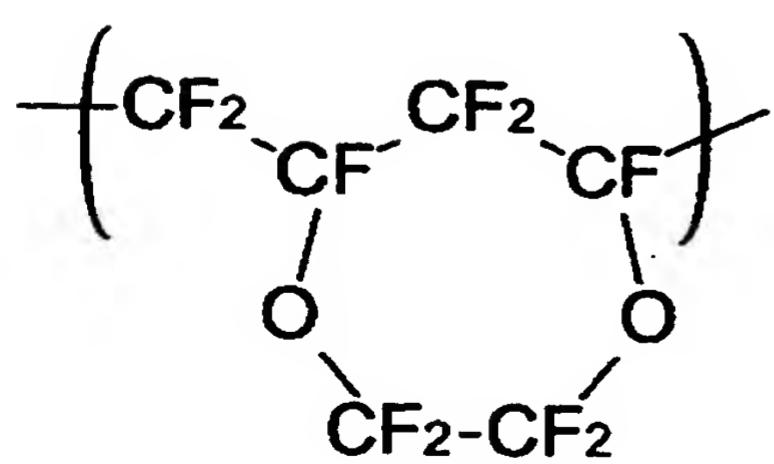
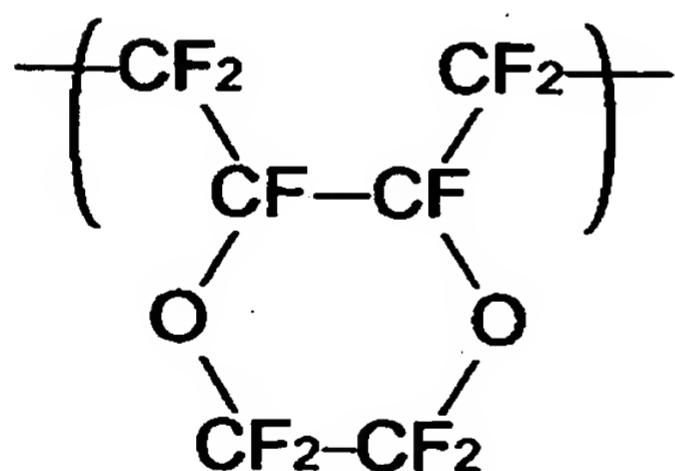
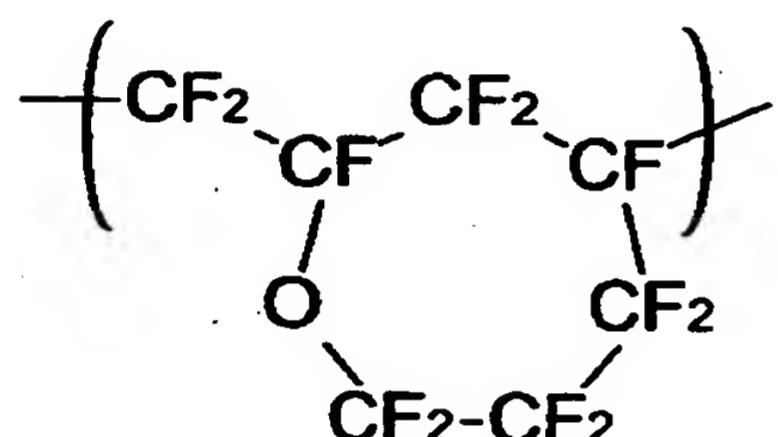
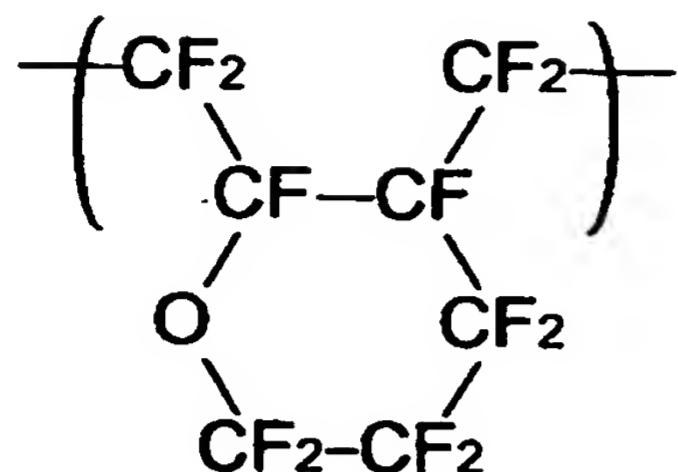
【0048】

【化14】



【0049】

【化15】



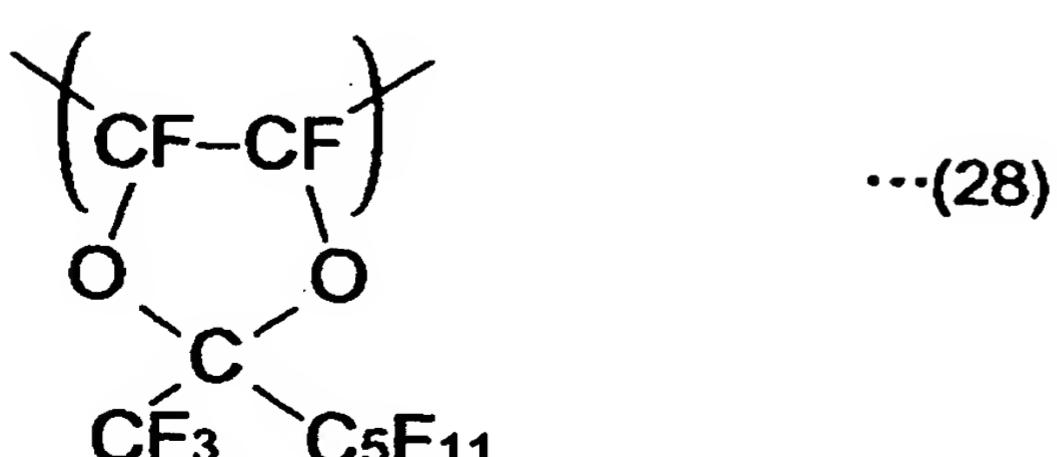
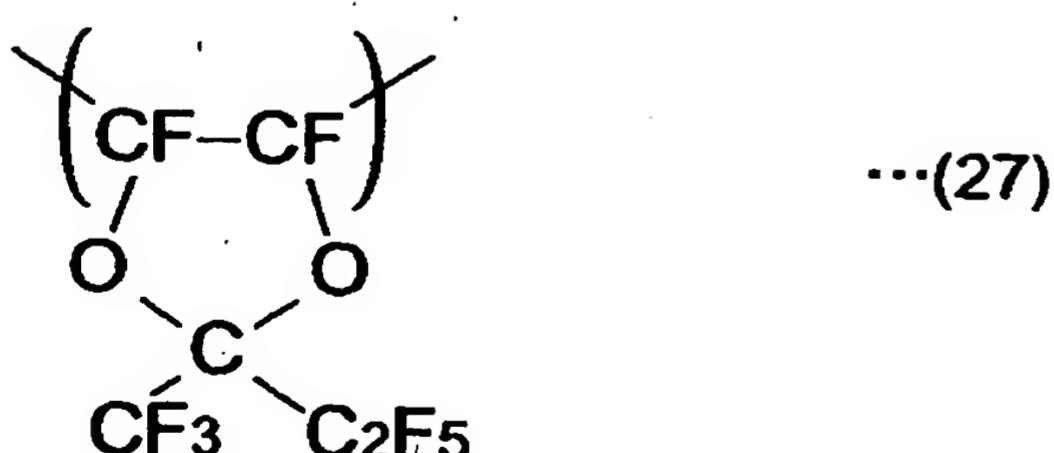
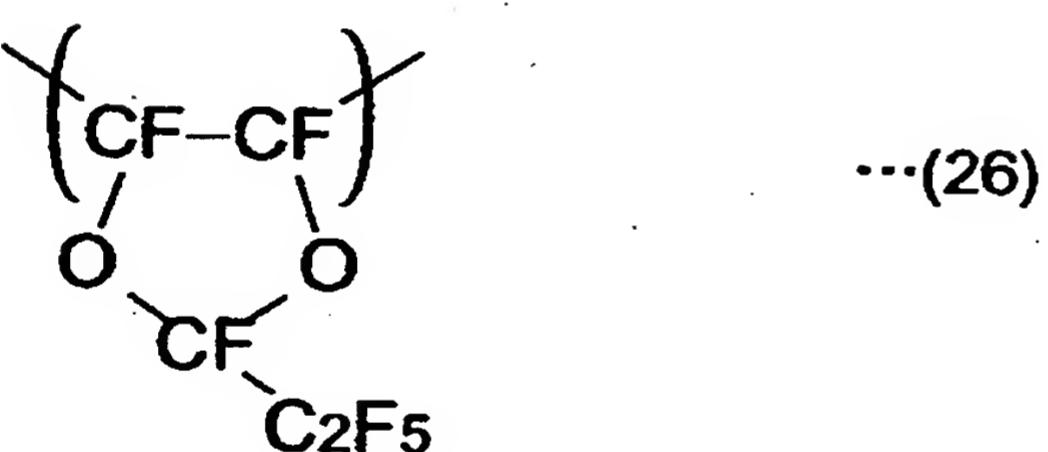
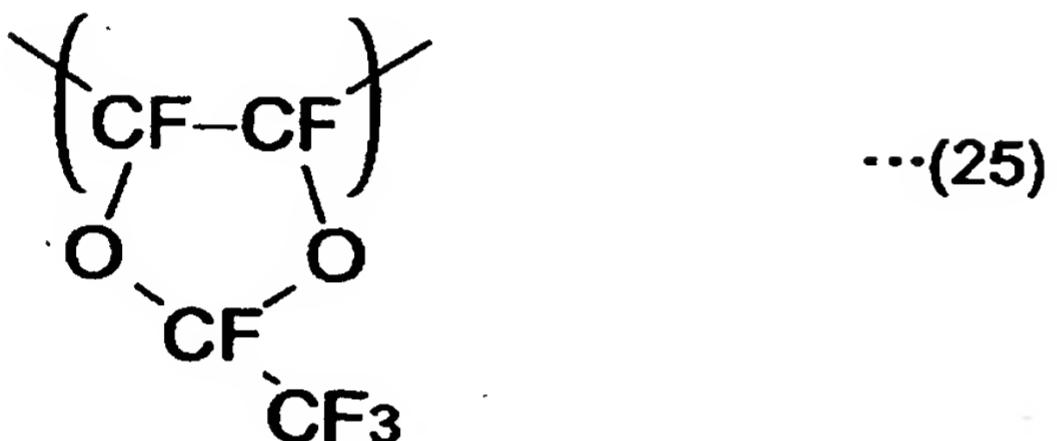
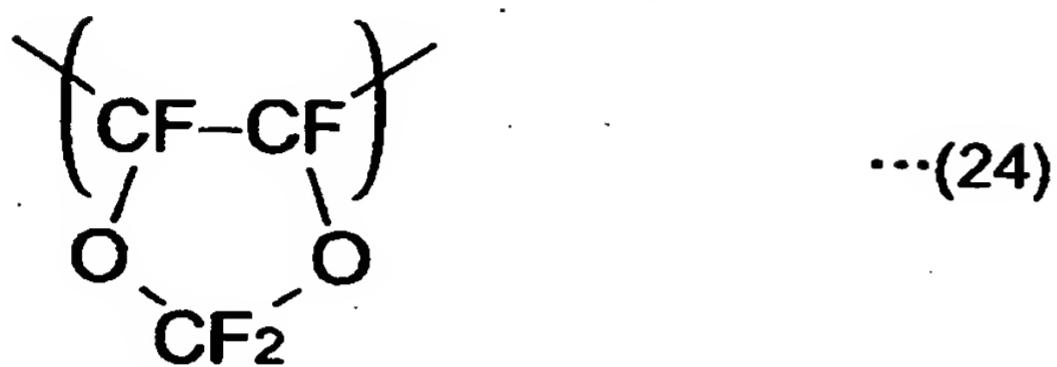
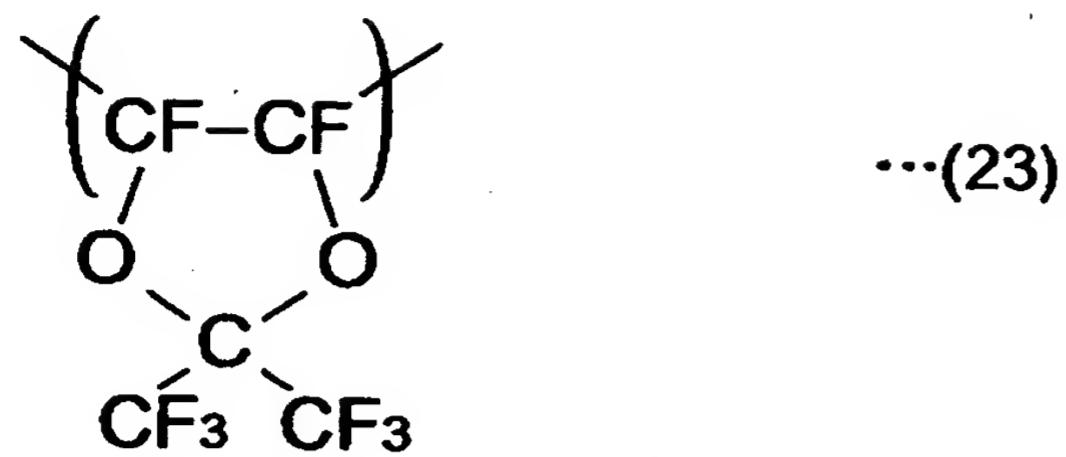
【0050】

また、前述の式（4）で示される繰り返し単位の構造は、分子中に脂肪族環構

造を有するモノマーから形成することが可能である。当該繰り返し単位としては、具体的には、例えば、下記式(23)～(32)に示すものが挙げられる。更に、式(4)で示される繰り返し単位の構造において、 $s = 0$ のとき R^{f_4} と R^{f_5} とにより形成されるスピロ環が4～6員環である場合、この環を構成する元素としてエーテル性酸素原子が含まれていてもよく、この環には置換基としてパーコルオロアルキル基が結合していてもよい。このような分子中に脂肪族環構造を有するモノマーに基づく繰り返し単位の構造としては、例えば、下記式(33)に示すものが挙げられる。

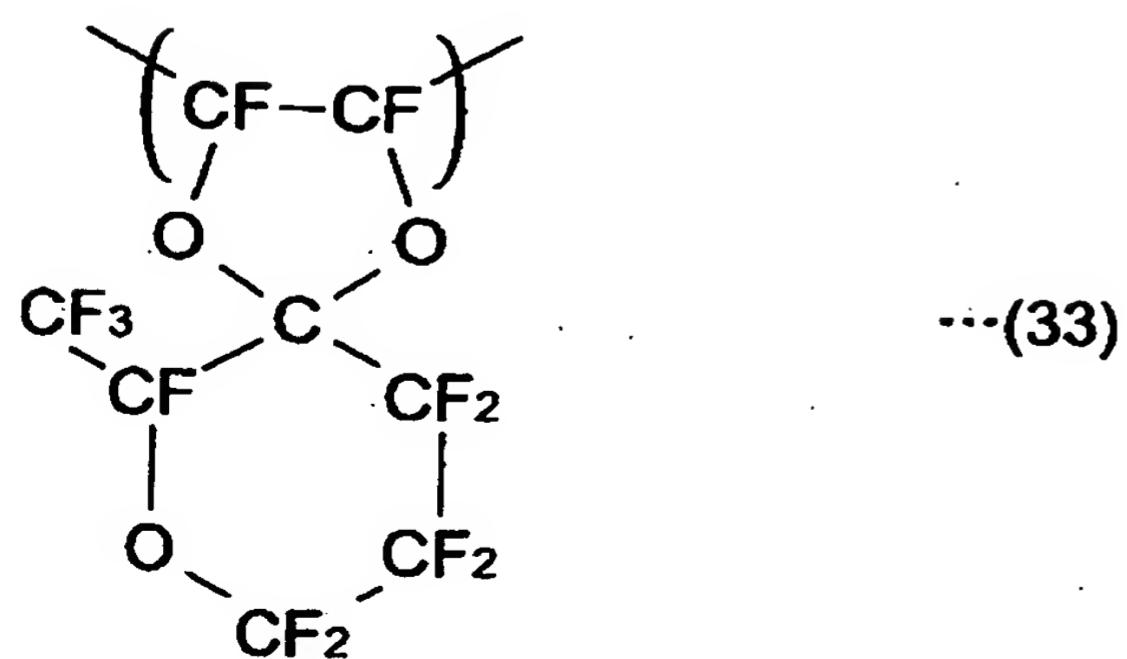
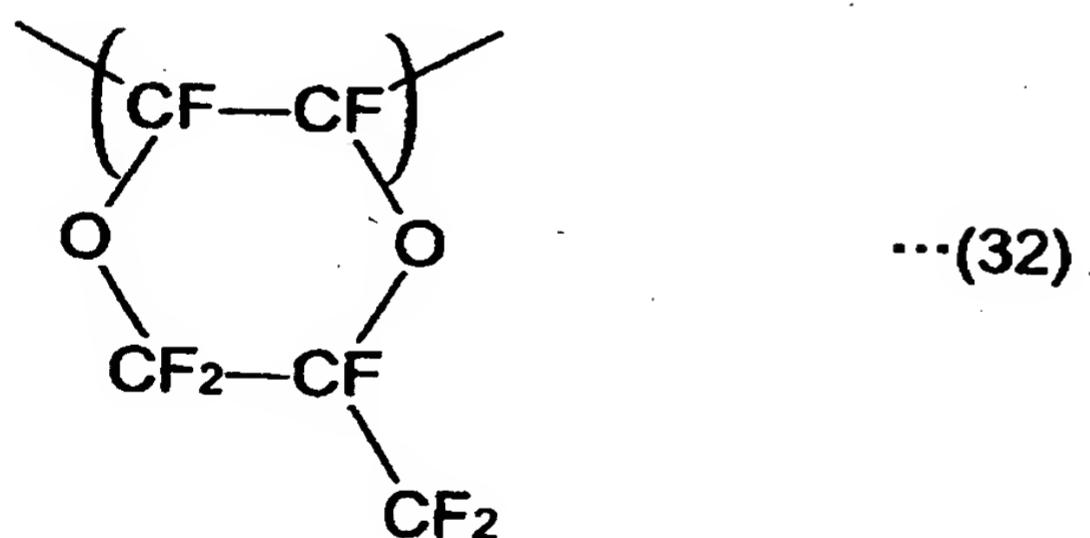
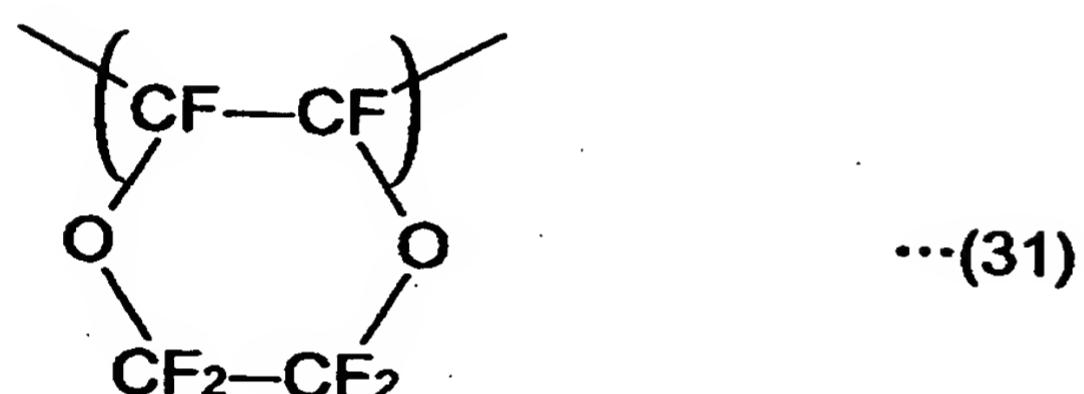
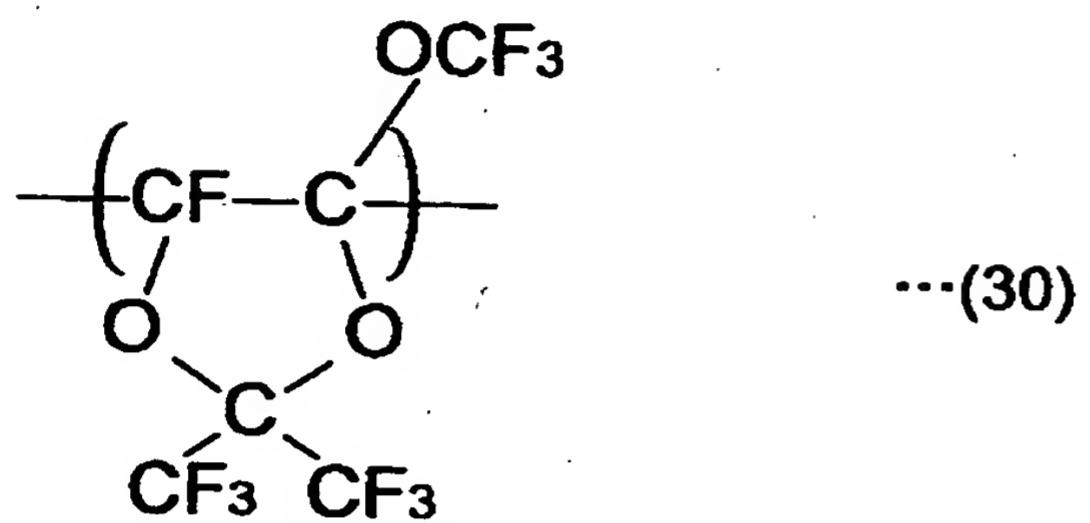
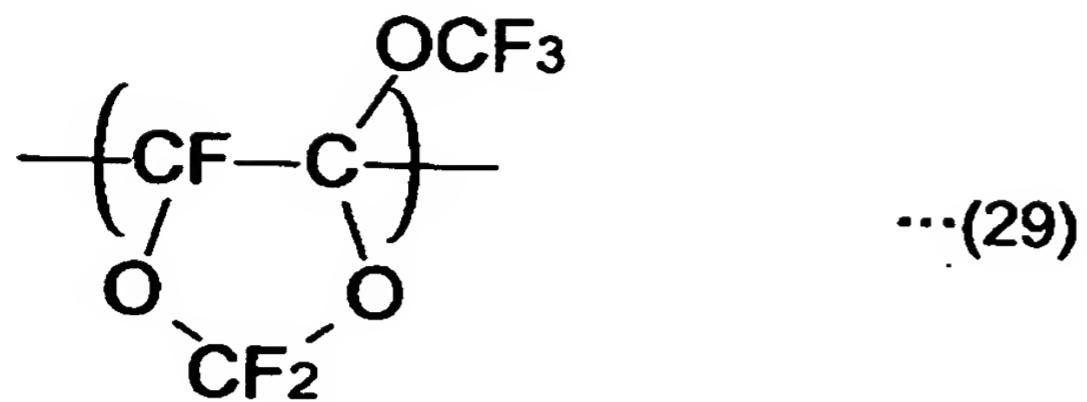
【0051】

【化16】



【0052】

【化17】



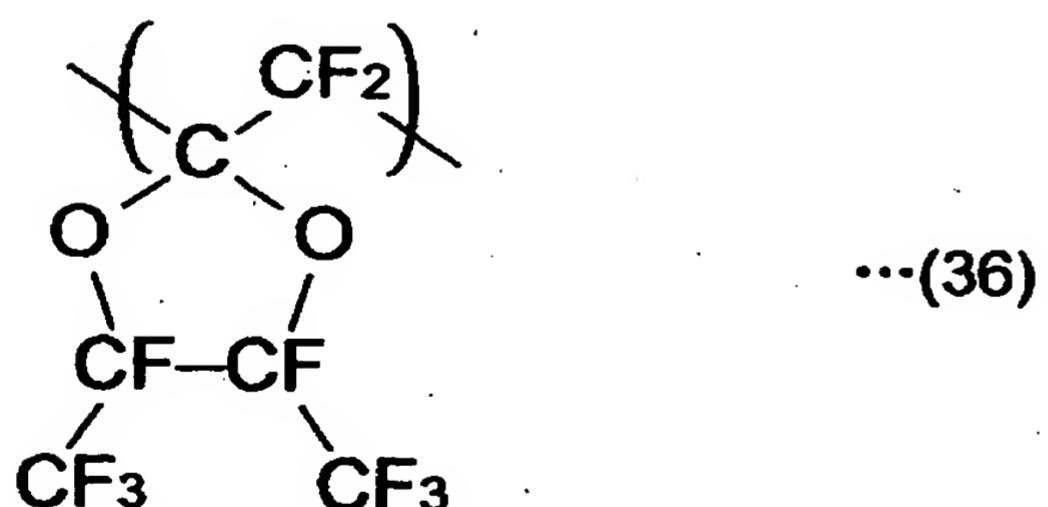
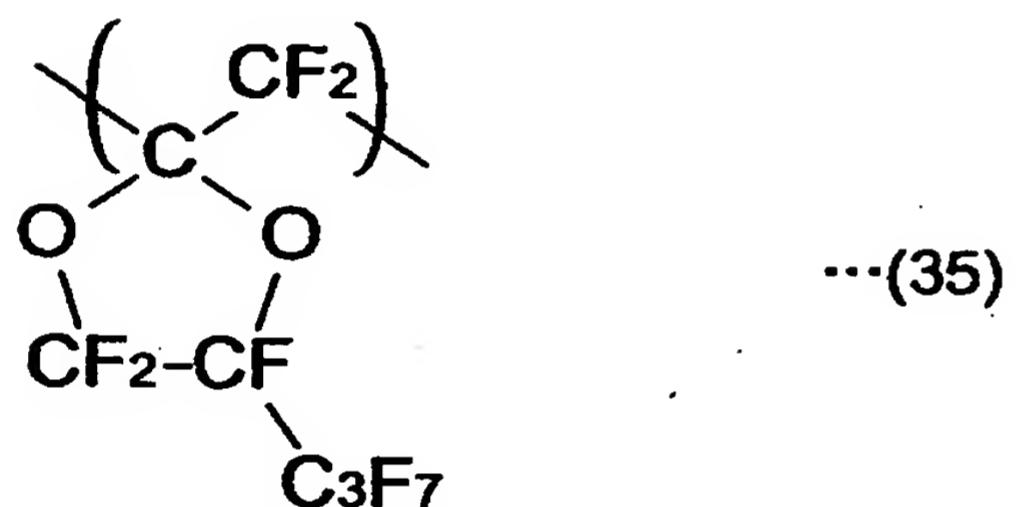
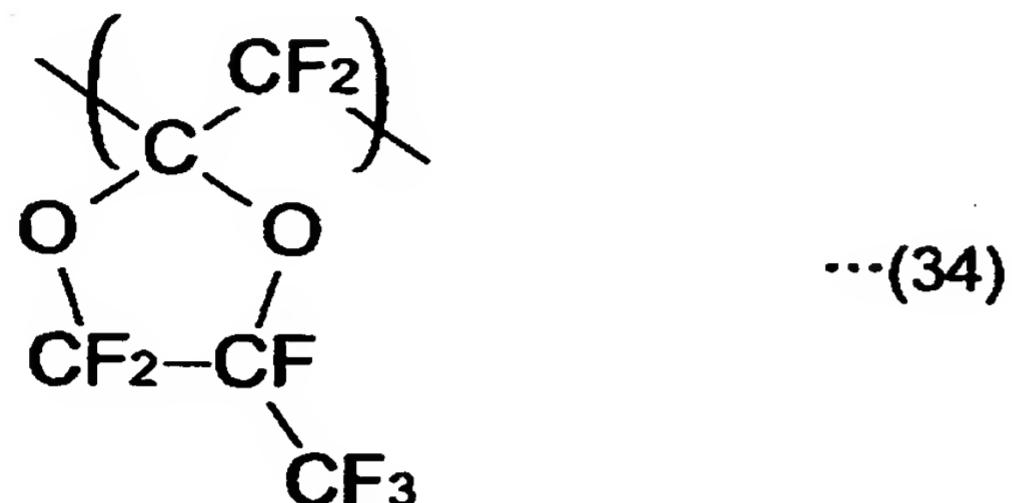
【0053】

更に、前述の式(5)で示される繰り返し単位の構造も、分子中に脂肪族環構

造を有するモノマーから形成することが可能である。当該繰り返し単位としては、具体的には、例えば、下記式(34)～(36)に示すものが挙げられる。

[0054]

〔化18〕



[0055]

含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位の中でも、特に式(7)、式(23)、式(24)、式(29)及び式(34)でそれぞれ表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。これらの繰り返し単位を固体高分子電解質材料を構成する共重合体中に導入するために原料として使用されるモノマー(含フッ素モノマーA)はそれぞれ以下のとおりである。式(7)：パーフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)、式(23)：パーフルオロ(2,2-ジ

メチル-1, 3-ジオキソール)、式(24)：パーフルオロ(1, 3-ジオキソール)、式(29)：2, 2, 4-トリフルオロー-5-トリフルオロメトキシ-1, 3-ジオキソール、式(34)：パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン)。

【0056】

これらの繰り返し単位と、前述の式(6)で表されるモノマーに基づく重合単位とを含む共重合体からなる固体高分子電解質材料は、イオン伝導性が高く、撥水性に優れかつ酸素透過性に優れるので特に好ましい。特に、上記共重合体のうち- SO_3H 基を有するものを固体高分子型燃料電池のカソードの触媒層に含有させると、得られる固体高分子型燃料電池の出力を従来よりも高めることができる。

【0057】

本発明の固体高分子電解質材料の中でも、前述の式(I)で表される繰り返し単位と、式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が25~75モル%であり、かつ、数平均分子量が5000~5000000である含フッ素ポリマーが好ましい。また、その他には、パーフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)に基づく繰り返し単位と、前述の式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が25~75モル%であり、かつ、数平均分子量が5000~5000000である含フッ素ポリマーも好ましい。

【0058】

そして更に、本実施形態のように本発明の固体高分子電解質材料を固体高分子型燃料電池のカソードの触媒層の電解質材料として使用する場合、含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位と含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位とを含む共重合体の- SO_2X 基が、- SO_3H 基以外であるときは、酸型化処理をして- SO_3H 基に変換してから使用する。なお、前駆体の- SO_2F 基の部分の加水分解処理は、例えば、 NaOH や KOH 等の塩基の水溶液又は該塩基と水と水溶

性有機溶媒との混合溶液を使用して $-SO_3Na$ 基、 $-SO_3K$ 基等に変換する。また、酸型化処理は、例えば、塩酸、硝酸や硫酸等の水溶液を使用し、 $-SO_3H$ 基に変換する。

【0059】

また、本発明の固体高分子電解質材料である共重合体の軟化温度は100°C以上であることが好ましい。ここで、本発明における固体高分子電解質材料の軟化温度とは、固体高分子電解質材料の動的粘弾性の評価試験において、固体高分子電解質材料の温度を室温付近から徐々に昇温させながらその弾性率を測定した場合に、固体高分子電解質材料の弾性率が急激に低下しはじめるときの温度を示す。従って、本発明における軟化温度は通常 $\tan\delta$ の値より求めるガラス転移温度とは異なり、一般に該ガラス転移温度よりも低い温度領域で観測される温度を示す。

【0060】

この軟化温度は、具体的には熱的機械分析装置（TMA）を用い、直径1mmの石英プローブによるペネトレーション法により測定することができる。すなわち、測定する固体高分子電解質材料を溶液からキャストしてフィルムとし、このフィルムに対して石英プローブを当該フィルムの面の法線方向から接触させ、1~10°C/minの昇温速度で温度を上昇させてフィルムに対するプローブのめり込みによりフィルムの厚みが急激に減少しはじめる温度を軟化温度として計測する。なお、この方法により得られる軟化温度の値が、先に述べたポリマーの弾性率の温度依存性のプロフィールに現れる急激な弾性率の低下が観測されはじめる温度の値に一致することを予め確認した。また、フィルムにかかるプローブの荷重が小さすぎる場合にはフィルムの熱膨張が観測されるが、荷重を最適化することにより支障なくフィルムの軟化温度におけるプローブのめり込みの度合いを計測することができる。

【0061】

固体高分子型燃料電池の作動温度は一般に80°C以下であるので、触媒層に含有される固体高分子電解質材料の軟化温度が100°C以上であれば、電池の作動中において触媒層中の固体高分子電解質材料の膨潤度等の物性の経時的な変化を

抑制することが可能となる。そのため、電池作動中における触媒層中の固体高分子電解質材料の耐久性が向上する。また、軟化温度が100℃以上の固体高分子電解質材料をカソードの触媒層に加えて、アノードの触媒層、高分子電解質膜の材料として使用すれば、上記と同様に電池作動中におけるアノードの触媒層中の電解質材料或いは高分子電解質膜の耐久性が向上し、ひいては電池寿命を向上させることができることが可能となる。

【0062】

更に、この場合には、高分子電解質膜にも軟化温度が100℃以上の固体高分子電解質材料を用いることにより従来の固体高分子型燃料電池の作動温度を80℃よりも高くすることができる。これにより、電池の排熱をより有效地に利用することが可能となるとともに、電池の除熱が容易となるため作動中の電池の温度制御がより容易となる。また、この場合には、アノード反応ガス中に含まれる一酸化炭素等による触媒被毒を軽減することが可能となり、この点においても電池寿命を向上させることができることが可能となる。更に、本発明の固体高分子電解質材料を固体酸触媒として使用する場合にも軟化温度を高くすることができれば反応温度を高くすることができるので、所望の反応をより高い温度領域において進行させることができとなる。

【0063】

また、本発明の固体高分子電解質材料は、 A_R が0.5~2.5ミリ当量/g乾燥樹脂（以下、meq./gとする）であることが好ましい。固体高分子電解質材料の A_R が0.5 meq./g未満となると、固体高分子電解質材料の含水率が低下しそのイオン伝導性が低くなるので、固体高分子電解質材料を固体高分子型燃料電池の電極の触媒層の構成材料として使用すると、十分な電池出力を得ることが困難になる。一方、固体高分子電解質材料の A_R が2.5 meq./gを超えると、固体高分子電解質材料中のイオン交換基の密度が増大し、固体高分子電解質材料の強度が低くなり易い。また、固体高分子型燃料電池の電極の触媒層の構成材料として使用すると、含水率が高くなりすぎるために触媒層におけるガス拡散性或いは排水性が低下してフラッディングが発生し易くなる。なお、上記と同様の観点から本発明の固体高分子電解質材料の A_R は0.7~2.0 me

q. / g であることがより好ましく、0.9~1.5 meq. / g であることが更に好ましい。

【0064】

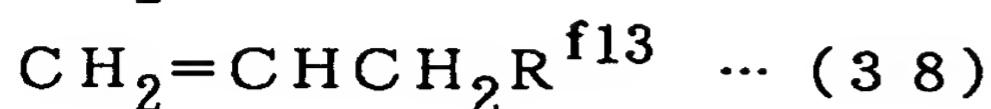
更に、本発明の固体高分子電解質材料の数平均分子量は特に限定されず、用途に応じて共重合体の重合度を変化させることにより適宜設定してよいが、本実施形態のように固体高分子型燃料電池のカソードの触媒層の構成材料として使用する場合には、5000~5000000であることが好ましく、10000~3000000であることがより好ましい。固体高分子電解質材料の数平均分子量が5000未満であると、膨潤度等の物性が経時的に変化するため耐久性が不十分になる。一方、数平均分子量が5000000を超えると、溶液の調製が困難になる。

【0065】

また、本発明の固体高分子電解質材料中の含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位と含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位との比率（物質量比）は特に限定されず、用途に応じて適宜設定してよいが、本実施形態のように固体高分子型燃料電池のカソードの触媒層の構成材料として使用する場合には、上記A_Rの範囲に適合するように選定されるのが好ましい。

【0066】

また、本発明の固体高分子電解質材料には、当該固体高分子電解質材料を構成する繰り返し単位として含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位及び含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位以外の他の繰り返し単位が強度の調整等の必要に応じて含有されていてもよい。このような他の繰り返し単位を与えるモノマーは特に限定されるものではないが、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、エチレン、下記式(37)~(40)で表される含フッ素ビニル化合物等が挙げられる。なお、得られる共重合体の強度を向上させる場合、これらのモノマーの中では、重合反応に対する活性の高さと、耐久性（パーフルオロ構造）と、入手の容易さとの観点からテトラフルオロエチレンを用いることが好ましい。



【0067】

【化19】



【0068】



ここで、式(37)及び式(38)中、 R^{f13} は炭素数1～12のパーフルオロアルキル基を示す。また、式(39)中、aは0～3の整数を示し、Wはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{f15} は直鎖又は分岐構造を有する炭素数1～12のパーフルオロアルキル基を示す。更に、式(40)中、 R^{f14} は直鎖又は分岐構造を有する炭素数1～12のパーフルオロアルキレン基であって、エーテル結合性の酸素原子が含まれていてもよく、Zは $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOR}^{f15}$ (R^{f15} は炭素数1～6のアルキル基を示す。)又は $-\text{COF}$ からなる群から選ばれる何れかを示す。

【0069】

また、本発明の固体高分子電解質材料について、含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位及び含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位以外に他の繰り返し単位を含有させる場合、他の繰り返し単位を与えるモノマーの仕込み量は、固体高分子電解質材料の用途に応じて適宜設定してよい、本実施形態のように固体高分子型燃料電池のカソードの触媒層の構成材料として使用する場合には、固体高分子電解質材料を構成する共重合体中の当該他の繰り返し単位の含有量は35質量%未満とすることが好ましい。この値が35質量%を超えると、燃料電池の出力アップの効果が小さくなる。

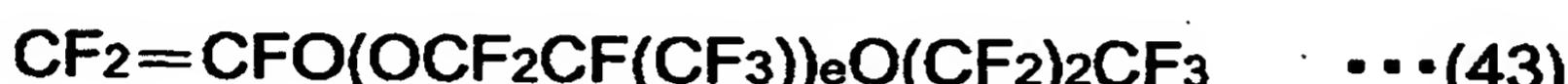
【0070】

更に、式(39)で表される含フッ素ビニルエーテル化合物の中では、下記式(41)～(43)で表される含フッ素ビニルエーテル化合物を用いることが好

ましい。ただし、下記式(41)～(43)中、bは1～8の整数、dは1～8の整数、eは2又は3をそれぞれ示す。

【0071】

【化20】



【0072】

また、本発明におけるカソードの触媒層にそれぞれ含まれる触媒は特に限定されるものではないが、例えば、白金等の白金族金属又はその合金等をカーボンに担持した触媒が好ましい。

【0073】

更に、カソードの触媒層において、触媒と固体高分子電解質材料との質量比の範囲は、触媒の質量（金属とカーボン担体をあわせた全質量）：固体高分子電解質材料の質量=20：80～95：5であることが好ましく、30：70～90：10であることがより好ましい。

【0074】

ここで、固体高分子電解質材料に対する触媒の含有率が低すぎると、触媒量が不足するので反応サイトが少なくなる傾向がある。また、触媒を被覆する固体高分子電解質材料の被覆層の厚みが大きくなり固体高分子電解質材料中における反応ガスの拡散速度が小さくなる傾向がある。更に、反応ガスの拡散に必要な細孔が樹脂により塞がれてフラッディングの現象が生じ易くなるおそれがある。一方、固体高分子電解質材料に対する触媒の含有率が高すぎると、触媒に対して当該触媒を被覆する固体高分子電解質材料の量が不足して反応サイトが少くなり電池出力が低下する傾向がある。また、固体高分子電解質材料は、触媒層のバイン

ダ及び触媒層と高分子電解質膜との接着剤としても機能するが、その機能が不十分となり触媒層構造を安定に維持できなくなる傾向が大きくなる。

【0075】

また、この燃料電池のアノードの触媒層の構成は特に限定されず、従来の固体高分子型燃料電池のアノードの触媒層と同様の構成にでき、本発明の固体高分子電解質材料を含有していてもよく、他の樹脂を含有していてもよい。

【0076】

更に、本発明におけるカソード及びアノードの触媒層の層厚は、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。更に、本発明における触媒層には、必要に応じてPTFE等の撥水化剤を含有させてもよい。ただし、撥水化剤は絶縁体であるためその量は少量であるほど望ましく、その添加量は30質量%以下が好ましい。

【0077】

また、本発明の固体高分子型燃料電池に使用する高分子電解質膜は、湿潤状態下で良好なイオン伝導性を示すイオン交換膜であれば特に限定されない。高分子電解質膜を構成する固体高分子材料としては、例えば、本発明の固体高分子電解質材料を用いてもよく、従来の固体高分子型燃料電池に使用されているイオン交換樹脂等を用いてもよい。

【0078】

以下、本発明において固体高分子電解質材料に用いる含フッ素ポリマーの製造方法の一例について説明する。先ず、含フッ素モノマーBとしては、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基又は $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基を有するものを用いる。含フッ素モノマーAと含フッ素モノマーBとの重合反応は、ラジカルが生起する条件のもとで行われるものであれば特に限定されない。例えば、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、液体又は超臨界の二酸化炭素中の重合等により行なってもよい。ラジカルを生起させる方法は特に限定されず、例えば、紫外線、 γ 線、電子線等の放射線を照射する方法を用いてもよく、通常のラジカル重合で用いられるラジカル開始剤を使用する方法を用いてもよい。重合反応の反応温度も特に限定されず、例えば、通常は $15 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度である。ラジカル開始剤を使用する場合、ラジカル開始剤としては、

例えば、ビス（フルオロアシル）パーオキシド類、ビス（クロロフルオロアシル）パーオキシド類、ジアルキルパーオキシジカーボネート類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、アゾ化合物類、過硫酸塩類等が挙げられる。

【0079】

溶液重合を行なう場合には、使用する溶媒は取り扱い性の観点から、通常は20～350℃の沸点を有していることが好ましく、40～150℃の沸点を有していることがより好ましい。そして、溶媒中に、含フッ素モノマーと含フッ素ビニル化合物とを所定量投入し、ラジカル開始剤等を添加してラジカルを生起させて重合を行なう。ここで、使用可能な溶媒としては、例えば、(i) パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン等のポリフルオロトリアルキルアミン化合物、(ii) パーフルオロヘキサン、パーフルオロオクタン、パーフルオロデカン、パーフルオロドデカン、パーフルオロ(2,7-ジメチルオクタン)、2H, 3H-パーフルオロペンタン、1H-パーフルオロヘキサン、1H-パーフルオロオクタン、1H-パーフルオロデカン、1H, 4H-パーフルオロブタン、1H, 1H, 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロヘキサン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデカン、3H, 4H-パーフルオロ(2-メチルペンタン)、2H, 3H-パーフルオロ(2-メチルペンタン)等のフルオロアルカン、(iii) 3, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のクロロフルオロアルカン、(iv) ヘキサフルオロプロペンの2量体、ヘキサフルオロプロペンの3量体等の分子鎖末端に二重結合を有しないフルオロオレフィン、(v) パーフルオロデカリン、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン)、パーフルオロジメチルシクロブタン(構造異性を問わない)等のポリフルオロシクロアルカン、(vi) パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)等のポリフルオロ環状エーテル化合物、(vii) n-C₃F₇OCH₃、n-C₃F₇OCH₂CF₃、n-C₃F₇OCHFCF₃、n-C₃F₇OC

C_2H_5 、 $n-\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $i\text{-s-o-C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $n-\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $i\text{-s-o-C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $n-\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $n-\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCH}_3$ 、 $n-\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$ 、 $n-\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCHFCCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCHFCCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $n-\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCHFCF}_3$ 等のヒドロフルオロエーテル類、(viii) フッ素含有低分子量ポリエーテル、(viii) t -ブタノール等が挙げられる。なお、これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0080】

また、溶液重合を行なう場合に使用する溶媒の他の例としては、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1, 1, 3-テトラクロロ-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパン、1, 1, 3, 4-テトラクロロ-1, 2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブタン等のクロロフルオロカーボン類を挙げができる。ただし、これらのクロロフルオロカーボン類は、技術的には使用できるが、地球環境に与える影響を考慮すると、その使用は好ましくない。

【0081】

重合により得られる共重合体は $-\text{SO}_2\text{F}$ 基又は $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基を有しているので必要に応じて加水分解や酸型化処理を行い、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基に変換する。

【0082】

次に、本発明の固体高分子型燃料電池について、その製造方法の一例を説明するとともに本発明の液状組成物を固体高分子型燃料電池に適用する場合の好適な実施形態について説明する。本発明の固体高分子型燃料電池のカソード及びアノードの触媒層を有するガス拡散電極を作製するための方法は特に限定されず、公知の方法により作製することができる。

【0083】

例えば、カソードの触媒層は、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を有する本発明の固体高分子電解質材料を分子中に水酸基を有する溶媒に溶解又は分散させた液状組成物に触媒を混合して調製した触媒層形成用の塗工液を用いて形成することができる。

【0084】

本発明の固体高分子電解質材料は、 $-SO_3M$ 基を有する場合、水酸基を有する有機溶媒に良好に溶解又は分散することができる。水酸基を有する有機溶媒は特に限定されないが、アルコール性の水酸基を有する有機溶媒が好ましい。アルコール性の水酸基を有する有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペントフルオロ-1-プロパノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、4, 4, 5, 5, 5-ペントフルオロ-1-ペントノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクタノール等が挙げられる。また、アルコール以外の有機溶媒としては、酢酸等のカルボキシル基を有する有機溶媒も使用できる。

【0085】

ここで、水酸基を有する有機溶媒は上記の溶媒を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよく、更に、水又は他の含フッ素溶媒等と混合して用いてもよい。他の含フッ素溶媒としては、先に述べた固体高分子電解質材料の製造における溶液重合反応において、好ましい含フッ素溶媒として例示した含フッ素溶媒が挙げられる。なお、水酸基を有する有機溶媒を水又は他の含フッ素溶媒との混合溶媒として使用する場合、水酸基を有する有機溶媒の含有量は溶媒全質量に対して10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましい。また、この場合、はじめから固体高分子電解質材料を混合溶媒中に溶解又は分散させてもよく、また、固体高分子電解質材料を先ず水酸基を有する有機溶媒に溶解又は分散させた後、水又は他の含フッ素溶媒を混合してもよい。更に、このような溶媒に対する固体高分子電解質材料の溶解又は分散は、大気圧下又はオートクレーブなどで密閉加圧した条件のもとで、0~250℃の温度範囲で行なうことが好ましく、20~150℃の範囲で行なうことがより好ましい。

【0086】

また、本発明の液状組成物中の固体高分子電解質材料の含有量は液状組成物全

質量に対して1~50%であることが好ましく、3~30%であることがより好ましい。固体高分子電解質材料の含有量が1%未満であると、この液に触媒を混合することにより塗工液を調製し、これを用いてカソードの触媒層を作製するときに所望の厚みの触媒層を作製するのに塗工回数が多くなることや、このような塗工液多量の有機溶媒を含むためコストがかかりかつその除去作業の時間が長くなる等、製造作業を効率よく行ないにくい。一方、固体高分子電解質材料の含有量が50%を超えると液状組成物の粘度が高くなりすぎて取扱いにくくなり易い。

【0087】

更に、液状組成物には本発明の固体高分子電解質材料に加え、これとは別の固体高分子電解質材料となる樹脂を含有させてもよく、この場合、液状組成物を原料として得られる触媒層のガス拡散性及び撥水性を十分に確保する観点から、液状組成物中の本発明の固体高分子電解質材料の含有量は液状組成物中の全ての固体高分子電解質材料の総質量に対して20%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。

【0088】

そして、カソードの触媒層は、本発明の液状組成物に白金が担持されたカーボンブラック等の微粒子からなる触媒を混合して調製した触媒層形成用の塗工液を用いて、高分子電解質膜、ガス拡散層、又は、支持板上に厚さが均一になるよう形成し、溶媒を乾燥除去後、必要に応じてホットプレスを施すなどすることにより作製できる。このようにして、ガス拡散性及び撥水性に優れるカソードの触媒層が得られる。特に、ポリマー自体の軟化温度が100℃以上である固体高分子電解質材料を含む液状組成物から塗工液を調製して触媒層を作製すると、層内のガス拡散性が顕著に向上する。固体高分子電解質材料の軟化温度が100℃以上であると、塗工液から溶媒が徐々に揮発する際に固体高分子電解質材料が収縮しにくいため、固体高分子電解質材料の内部又は固体高分子電解質材料により被覆された触媒粒子の凝集体間に適度な大きさの細孔が形成されていくためであると考えられる。また、アノードの触媒層も上記のカソードの触媒層と同様にして形成することができる。ただし、アノードの触媒層形成用の塗工液は本発明の液

状組成物を用いてもよく、従来の固体高分子電解質材料を所定の溶媒に溶解または分散させた液を用いて調製してもよい。

【0089】

そして、作製されたカソードの触媒層及びアノードの触媒層を高分子電解質膜とガス拡散層との間に配置することにより、固体高分子型燃料電池を作製できる。ここで、触媒層を高分子電解質膜上に形成した場合には、例えば、別途用意したガス拡散層を触媒層上に隣接して配置又は接合する。また、触媒層をガス拡散層上に形成し、ガス拡散電極を予め形成した場合には、例えば、別途用意した高分子電解質膜を触媒層に隣接して配置又は接合する。更に、触媒層を支持板上に形成した場合には、例えば、別途用意した高分子電解質膜に転写し、その後支持板を剥離して別途用意したガス拡散層を触媒層上に隣接して配置又は接合する。

【0090】

高分子電解質膜と触媒層、触媒層とガス拡散層の接合は、例えば、ホットプレスやロールプレスにより行ってもよい。このとき、パーフルオロスルホン酸ポリマー溶液等を接着剤に用いて非加熱により両者を接合させてもよい。

【0091】

また、先に述べたように、電池を構成する高分子電解質膜を本発明の固体高分子電解質材料を用いて作製してもよい。

【0092】

以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記の実施形態においては、アノード反応ガスとして水素を主成分とするガスを用いる場合の固体高分子型燃料電池について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池は、例えば、アノード反応ガスとしてメタノールガスをアノードに直接導入する構成のものであってもよい。

【0093】

また、上記の実施形態においては、本発明の固体高分子電解質材料を含む液状組成物を固体高分子型燃料電池の電極の触媒層に用いる場合について説明したが、他の用途にも使用できる。例えば、本発明の固体高分子電解質材料を用いて膜を形成する場合、1) 食塩電解等に使用する陽イオン選択透過膜、2) 水電解、

過酸化水素製造、オゾン製造、排酸回収等に使用するプロトン選択透過膜、3) 脱塩又は製塩に使用する電気透析用陽イオン交換膜等として各種の電気化学プロセスにおいて使用できる。

【0094】

更に、電気化学プロセス以外にも、本発明の固体高分子電解質材料を用いて膜を形成し、例えば、酸、塩基、及び塩類の分離精製に用いる拡散透析用の膜、蛋白質分離のための荷電型多孔膜（荷電型逆浸透膜、荷電型限外ろ過膜、荷電型ミクロろ過膜等）、除湿膜等にも使用できる。更に、本発明の固体高分子電解質材料は、例えば、リチウムイオン電池のポリマー電解質、固体酸触媒、陽イオン交換樹脂、修飾電極を用いたセンサー、空気中の微量イオンを除去するためのイオン交換フィルターやアクチュエーター等にも使用できる。

【0095】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の固体高分子電解質材料、液状組成物、固体高分子型燃料電池及び含フッ素ポリマーについて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例の説明において下記化合物を下記略号を用いて記載する。

PSVE : $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、

PSVE-H : $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、

BVE : パーフルオロ（3-ブテニルビニルエーテル）、

PDD : パーフルオロ（2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール）、

IPP : $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(=\text{O})\text{OOC}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、

HCFC141b : $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、

HCFC225cb : $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 。

【0096】

【合成例1】（PDD/PSVE-H共重合体1）

容積0.2Lのステンレス製オートクレーブに、PDD 26.0g、PSVE 127.8g、IPP 0.46gを入れ、オートクレーブ内の気体を窒素によりバージした後、窒素をその分圧が0.3MPaとなるように導入した。次に、オ

ートクレープ内の温度を40℃として、内容物を攪拌しながら重合を開始した。重合開始から10時間後、オートクレープ内を冷却し系内のガスをバージして重合を止め、HCFC225cbで希釀後、ヘキサンに投入することでポリマーを沈殿させ、ヘキサンで2回、更にHCFC141bで1回洗浄した。ろ過後、80℃で16時間、真空乾燥することにより、白色のポリマー41.6gを得た。元素分析で硫黄の含有量を求め、ポリマー中のPDDに基づく繰り返し単位とPSVEに基づく繰り返し単位とのモル比(PDD/PSVE)と A_R とを求めたところ、 $PDD/PSVE = 56.5/43.5$ であり、 $A_R = 1.31\text{ meq}/\text{g}$ であった。また、GPCによりポリマーの数平均分子量を測定したところポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量は3.3万であった。

【0097】

次に、得られたポリマーをNaOH水溶液に浸漬して加水分解処理し、次いで、希硫酸水溶液に浸漬して酸型化処理した。次に、ポリマーをイオン交換水により洗浄し乾燥した後、エタノールに溶解してポリマー(PDD/PSVE-H共重合体1)10質量%の透明なエタノール溶液を得た。

【0098】

上記のポリマーのエタノール溶液を使用してキャスト膜を作成し、先に述べた1mmφ石英プローブによるペネットレーション法によりポリマーの軟化温度を測定した。先ず、ポリマーのエタノール溶液10質量部とブタノール2質量部の混合溶液を調製し、この溶液を用いて室温でキャスト製膜し、160℃において30分乾燥させることにより厚みが約200μmのキャスト膜を得た。次に、得られたキャスト膜をTMA(マックサイエンス社製)にセットした。そして昇温速度5℃/minでキャスト膜の温度を昇温させながら、キャスト膜と1mmφ石英プローブとの接触部に対して0.2Hzのsinカーブに基づく振動荷重(荷重振動範囲:1~6g、平均荷重:3.5g)をかけて、キャスト膜の弾性率の変化を測定した。そして、キャスト膜に対するプローブのめり込みにより膜の厚みが急激に減少しはじめる温度を軟化点として計測した。その結果、このポリマーの軟化温度は150℃であった。

【0099】

〔合成例2〕(PDD/PSVE-H共重合体2)

容積0.2Lのステンレス製オートクレーブに、PDD 36.4g、PSVE 123.1g、IPPO.48gを入れ、合成例1と同様にして重合を開始した。重合開始から3.2時間後、オートクレーブ内を冷却し、系内のガスをバージして重合を止め、HCFC225cbで希釈後ヘキサンに投入することで沈殿させ、ヘキサンで2回、更にHCFC141bで1回洗浄した。ろ過後、80℃で16時間、真空乾燥することにより、白色のポリマー25.3gを得た。得られたポリマーについて合成例1と同様に、加水分解、酸型化処理してPDD/PSVE-H共重合体2を得るとともに合成例1と同様のキャラクタリゼーションを行なった。その結果、 $PDD/PSVE = 69.8/30.2$ 、 $A_R = 0.99\text{ meq.}/\text{g}$ 、ポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量：5.8万、軟化温度：180℃であった。

【0100】

〔合成例3〕(BVE/PSVE-H共重合体1)

窒素雰囲気下において、容積300mLのフラスコに、BVE 120.0g、PSVE 128.5g、IPPO.76gを入れ、フラスコ内の温度を40℃として、内容物を攪拌しながら重合を開始した。重合開始から16.7時間後、フラスコ内を冷却して重合を止め、ヘキサンに投入することでポリマーを再沈殿させ、さらにヘキサンで3回洗浄した。ろ過後、80℃で16時間、真空乾燥することにより、白色のポリマー47.8gを得た。得られたポリマーについて合成例1と同様に、加水分解、酸型化処理してBVE/PSVE-H共重合体1を得るとともに合成例1と同様のキャラクタリゼーションを行なった。その結果、 $BVE/PSVE = 67.0/33.0$ 、 $A_R = 0.99\text{ meq.}/\text{g}$ 、ポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量：2.9万、軟化温度：110℃であった。

【0101】

〔合成例4〕(BVE/PSVE-H共重合体2)

窒素雰囲気下において、容積300mLのフラスコに、BVE 150.0g、PSVE 103.0g、IPPO.77gをいれ、合成例3と同様にして重合を開始した。重合開始から10.7時間後、フラスコ内を冷却して重合を止め、ヘ

キサンに投入することでポリマーを再沈殿させ、ヘキサンで3回、さらにHCF C141bで1回洗浄した。ろ過後、80℃で16時間、真空乾燥する事により、白色のポリマー38.0gを得た。得られたポリマーについて合成例1と同様に、加水分解、酸型化処理してBVE/PSVE-H共重合体2を得るとともに合成例1と同様のキャラクタリゼーションを行なった。その結果、 $BVE/PSVE = 76.1/23.9$ 、 $A_R = 0.75 \text{ meq. / g}$ 、ポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量：3.8万、軟化温度：110℃であった。

【0102】

〔合成例5〕（テトラフルオロエチレン/PSVE-H共重合体）

固体高分子型燃料電池の電極の触媒層の材料又は高分子電解質膜の材料として従来より用いられている、テトラフルオロエチレン/PSVE共重合体を公知の方法により製造した。得られたポリマーについて合成例1と同様に、加水分解、酸型化処理してテトラフルオロエチレン/PSVE-H共重合体を得るとともに合成例1と同様にしてキャラクタリゼーションを行なったところ、テトラフルオロエチレン/PSVE = 82.2/17.8、 $A_R = 1.1 \text{ meq. / g}$ 、軟化温度：80℃であった。

【0103】

(実施例1)

実施例1の単位セルは、以下に説明する手順により作製した。先ず、Pt担持カーボン(Pt担持量：54質量%)を、PDD/PSVE-H共重合体1の10質量%エタノール溶液に分散させた分散液(Pt担持カーボンの質量：上記共重合体の質量=6:4)を調製した。次に、分散液を十分に攪拌した後、更に蒸発乾固して得られる固体物を粉碎した。次に、この粉末を2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロー1-プロパノール中に再分散させ、固体分濃度が5質量%であるカソードの触媒層形成用の塗工液を調製した。

【0104】

次に、Pt担持カーボン(Pt担持量：40質量%)を、テトラフルオロエチレン/PSVE-H共重合体($A_R = 1.1 \text{ meq. / g}$)の9質量%エタノール溶液及びエタノールと混ぜて分散させ、更に水を加えて固体分濃度が8質量%

であるアノードの触媒層形成用の塗工液（エタノールの質量：水の質量=1:1、Pt担持カーボンの質量：上記共重合体の質量=7:3）を調製した。

【0105】

また、アノード及びカソードのガス拡散層として、撥水性カーボンクロス（繊維織布）の片表面を撥水性カーボン粉末層（カーボンブラックとPTFEの混合物）で目詰めし、更にホットプレスを施して触媒層を形成するカーボン粉末層表面を平坦にした厚さ約 $340\mu\text{m}$ のものを用意した。更に、高分子電解質膜として、スルホン酸型パーカーフルオロカーボン重合体からなる高分子電解質膜（商品名：フレミオンHR、旭硝子社製、 $A_R=1.1\text{meq./g}$ 、乾燥膜厚 $50\mu\text{m}$ ）を用意した。

【0106】

次に、上記ガス拡散層の撥水性カーボン粉末層側の面にカソードの触媒層形成用の塗工液をPt量が 0.8mg/cm^2 となるように一回塗布して乾燥させて触媒層を形成し、カソードを作製した。一方、アノードの触媒層形成用の塗工液をカソードと同様の手順で上記ガス拡散層シートの撥水性カーボン粉末層側の面にPt量が 0.5mg/cm^2 となるように一回塗布して乾燥させて触媒層を形成し、アノードを得た。

【0107】

次に、得られたカソード及びアノードを有效電極面積が 25cm^2 となるよう切り出した。そして、カソード及びアノードともに触媒層側を内側に向けて対向させ、その間に高分子電解質膜を挟み込んだ状態でホットプレスすることでカソード及びアノードの各触媒層と高分子電解質膜とを接合させ、電極・膜接合体を作製した。

【0108】

(比較例1)

実施例1において調製したアノードの触媒層形成用の塗工液を用いて、アノードとカソードとの両方を作製した以外は、実施例1と同様にして電極・膜接合体を作製した。

【0109】

[電池特性試験]

上記の実施例1及び比較例1の各単位セル（電極・膜接合体）にガス流路の形成されたカーボン製のセパレータを装着して測定セルとし、電子負荷（高砂製作所社製、FK400L）と直流電源（高砂製作所社製、EX750L）を用いて測定セルの電流電圧特性試験を行った。測定条件は、水素導入口圧力；0.15 MPa、空気導入口圧力；0.15 MPa、測定セルの作動温度；80°Cとし、作動後10時間経過後、出力電流密度をそれぞれ0.3 A/cm²、1.0 A/cm²としたときのセル電圧（iRフリー）を測定した。また、この作動条件下において水素利用率が70%、空気利用率が40%となように水素ガス及び空気の流量を調節した。その結果を表1に示す。

【0110】

【表1】

	電池特性	
	起動から10時間後の セル電圧 (iR free) /mV at 0.3A·cm ⁻²	起動から10時間後の セル電圧 (iR free) /mV at 1A·cm ⁻²
実施例1	820	725
比較例1	770	680

【0111】

【発明の効果】

本発明によれば、脂肪族環構造を有する繰り返し単位が固体高分子電解質材料となる共重合体中に導入されているので、良好なイオン伝導性、撥水性を有し、かつガス透過性に優れた固体高分子電解質材料と、これを含む液状組成物並びに高い電池出力を安定的に得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供できる。

また、本発明の固体高分子電解質材料は軟化温度が従来のものよりも高いので、他の電気化学プロセスにおけるイオン選択透過膜、逆浸透膜、ろ過膜、隔膜等として応用する際にも、高い温度で使用することができる特徴を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン伝導性、撥水性及びガス透過性に優れた固体高分子電解質材料を含むことにより高い電池出力を安定的に得られる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体高分子電解質材料は、ラジカル重合により主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーを与える含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位と、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{R}^f)_j\text{SO}_2\text{X}$ で表される含フッ素ビニル化合物に基づく繰り返し単位とを含む共重合体からなる。〔 j は0又は1、 X はF、Cl又はOM（MはH、Na、K等を示す）で表される基を示し、 R^f は炭素数1～20のパーカルオロアルキレン基（エーテル結合性の酸素原子を含んでいてもよい）を示す。〕

【選択図】 なし

特2000-395511

出願人履歴情報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名 旭硝子株式会社